

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ

PAR

Jean PORÉ

1^{re} THÈSE. — “Contribution à l'étude de l'alcoolyse des corps gras”.

2^{me} THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 26 Mai 1959 devant la Commission d'examen.

MM. CHAMPETIER *Président*

QUELET

WILLEMART

} *Examineurs*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ

PAR

Jean PORÉ

1^{ère} THÈSE. — “Contribution à l'étude de l'alcoolyse des corps gras”.

2^{ème} THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 26 Mai 1959 devant la Commission d'examen.

MM.	CHAMPETIER	<i>Président</i>
	QUELET	} <i>Examineurs</i>
	WILLEMART	



Faculté des Sciences de l'Université de Paris

PROFESSEURS

Doyen : J. PÉRÉS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	NORMANT	T	Chimie organique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	BENARD	T	Chimie minérale.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
PERES	T	Mécanique des fluides et applications.	DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
BARRABE	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
BOURCART	T	Géographie physique et géologie dynamique.	ULRICH	T	Physiologie Végétale.
PLANTEFOL	T	Botanique.	MARECHAL	T	Optique théorique et appliquée.
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
PREVOST	T	Chimie organique.	CHADEFAUD	T	Botanique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	Mlle LE BRETON	T	Physiologie Générale.
WYART	T	Minéralogie.	SALEM	T	Mathématiques générales.
TEISSIER	T	Zoologie.	LELONG	T	Mathématiques générales.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	DEVILLERS		Anatomie et Histologie comparées.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
MONNIER	T	Physiologie générale.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
PIVETEAU	T	Paléontologie.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et géologie dyn
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	PISOT	T	Calcul des Probabilités.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	ROCH E.	T	Géologie.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
COULOMB	T	Physique du Globe.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
CHRETIEN	T	Chimie minérale.	LENNUIER		Physique (M.G.P.).
P. DRACH	T	Zoologie.	RIZET		Génétique.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	ROUTHIER		Géologie appliquée.
EPHRUSSI	T	Génétique.	Mme TONNELAT	T	Théories physiques.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
RIVIERE	T	Géologie (S.P.C.N.).	SOUCHAY	T	Chimie générale.
GAUTHERET	T	Biologie Végétale (P.C.B.).	AIGRAIN	T	Electrotechnique.
LUCAS	T	Recherches physiques.	BRUSSET		Chimie minérale.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	M. LEVY		Physique théorique.
ARNULF	T	Optique appliquée.	Mme CHAIX		Chimie biologique.
M. MORAND	T	Enseignement de Physique.	Mme HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.).
SOLEILLET	T	Physique.	PIAUX		Chimie (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	BRUN		Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.	LEDERER	T	Chimie des substances organiques no
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	Mme DUBREIL	T	Mathématiques.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
PETIT	T	Biologie maritime.	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	COTTE	T	Physique (M.P.C.).
GALLIEN	T	Embryologie.	DUBOIS J.-E.	T	Chimie (S.P.C.N.).
EICHHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	MICHEL André	T	Chimie (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique.	OLMER	T	Energétique générale.
THELLIER	T	Physique du Globe.	ROUAULT	T	Physique générale.
L'HERITIER	T	Génétique.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
GRIVET	T	Radioélectricité.	BARCHIEWITZ		Chimie physique.
PONCIN	T	Mécanique générale.	BROSSET		Physique atomique.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	BUSER		Biologie animale (P.C.B.).
QUELET	T	Chimie organique.	CAMUS		Biologie Végétale (P.C.B.).
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	CASTAING		Physique générale.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	CURIEN		Minéralogie et cristallographie.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.	MOYSE		Physiologie végétale.
JUNG	T	Pétrographie.	NOIROT		Evolution des êtres organisés.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	PANNETIER		Chimie (S.P.C.N.).
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.	POSSOMPES		Biologie animale (P.C.B.).
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste.	PULLMANN		Chimie théorique.
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.	TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.	TONNELAT		Biologie physico-chimique.
M. PRUVOST	T	Géologie.	VILLE		Econométrie.
AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
HOCART	T	Minéralogie.	DODE	T	Chimie.
J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).	FREYMANN	T	Physique (S.P.C.N.).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).	GUINOCHET	T	Biologie végétale (Orsay).
MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).	ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
CHOQUET	T	Calcul différentiel et Intégral.	Mlle JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).
FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).	CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des
GUINIER	T	Physique des solides.	ARNOULT	T	Physique (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.	CHAPELLE	T	Physique (P.C.B.).
FORTET	T	Calcul des probabilités.	DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et Intégral.	DENY	T	Mathématiques (Orsay).
CHOUARD	T	Physiologie Végétale.	GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
MALAVARD	T	Aviation.	LUCAS G.	T	Géologie.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ALCOOLYSE DES CORPS GRAS

Pages

<u>INTRODUCTION.</u>	1-3
----------------------------	-----

Ier CHAPITRE

<u>RAPPEL DES METHODES GENERALES D'ALCOOLYSE</u>	4-21
--	------

2ème CHAPITRE

REALISATION DE L'ALCOOLYSE AVEC DES QUANTITES REDUITES D'ALCOOLS

A - <u>Technique opératoire</u>	22
I - Purification des alcools	22
a) Méthanol	23
b) Ethanol	23
II - Préparation des catalyseurs	23
a) Acide chlorhydrique	23
b) Acide sulfurique	23
c) Acides sulfoniques	24
III - Mode opératoire suivi pour l'alcoolyse	24
a) Préparation du mélange alcools et catalyseurs	24
b) Essais en tubes scellés	27
c) Essais en autoclave	27
d) Essais d'alcoolyse par les vapeurs d'alcools	28

e) Appréciation des rendements en esters	28
1) Par distillation des esters formés	30
2) Par prise de l'indice de réfrac- tion des esters bruts	31
Etude de la sélectivité sur l'alcoolyse de l'huile de palme et l'huile de palmiste	32-37
f) Choix de la température	38
 B - <u>Etude des catalyseurs</u>	39
1 - Acide chlorhydrique	39
2 - Acide sulfurique	39
3 - Acides sulfoniques :	39
acide paratoluène sulfonique	
acide benzène sulfonique	
acide naphtalène sulfonique	
 C - <u>Etude des facteurs de la réaction</u> ...	40
1 - Nature du catalyseur (action des différents acides sulfoniques)...	42
2 - Concentration en catalyseur	44
3 - Concentration des alcools	45
4 - Mise en contact des phases	47
a) Avec séparation des phases	47
b) Emploi des vapeurs d'alcool	48
5 - Acidité des glycérides	48
a) Etude de l'estérification	49
b) Etude de l'estéro-alcoolyse	50

	<u>Pages</u>
D - <u>Alcoololyse effectuée avec des quantités réduites d'alcools</u>	56
- Sur l'huile de palme	
a) En présence d'acide chlorhydrique	57
b) En présence d'acide paratoluène sulfonique	59

3 ème CHAPITRE

<u>CINETIQUE DE L'ALCOOLYSE DES GLYCERIDES HOMOGENES</u>	
A - <u>Préparation des acides gras purs</u>	64
I - Acides palmitique et oléique	64
a) Palmitique	64
b) Oléique	67
II - Acide stéarique	70
III - Acide laurique	71
B - <u>Glycérol utilisé</u>	72
C - <u>Préparation des glycérides homogènes..</u>	72
I - Préparation du trilauride	73
II - Préparation du tripalmitide	73
III - Préparation du tristéaride	73
IV - Préparation du trioléide	73
V - Purification et caractéristiques des triglycérides obtenus	74
D - <u>Cinétique d'alcoololyse des triglycérides homogènes purs</u>	75
I - Sélectivité	75

	<u>Pages</u>
II - Etude de la cinétique d'alcoolyse des triglycérides homogènes	78
a) Mode opératoire	78
b) Méthanolyse et éthanolyse des triglycérides homogènes	79
E - <u>Détermination des constantes d'équilibre</u>	86
I - Choix d'un tiers solvant	86
a) Le diméthylformamide	86
b) Le dioxane	88
II - Détermination des constantes d'équilibre	89
a) Estérification des acides gras purs en milieu homogène	89
1) Par le méthanol et l'éthanol...	89
2) Par le glycérol	89
3) Résultats obtenus	89
b) Alcoolyse des triglycérides purs en milieu homogène	92
1) Méthanolyse	93
2) Ethanolyse	93
3) Discussion des résultats obtenus	94

4 ème CHAPITRE

ALCOOLYSE DE QUELQUES CORPS GRAS D'ORIGINE VEGETALE

A - <u>Essais en tubes scellés</u>	97
B - <u>Essais en autoclave</u>	100
I - Conditions opératoires	102
C - <u>Essais par vaporisation des alcools</u> ...	103

5 ème CHAPITRE

SEPARATION DES CONSTITUANTS MAJEURS DES CORPS GRAS PAR PRESSAGE DE LEURS ESTERS

A.- <u>Introduction</u>	109
B.- <u>Séparation des esters par pressage</u>	110
I - Séparation des esters méthyliques saturés et non saturés	113
a) solubilité des myristate, palmitate, stéarate de méthyle dans l'oléate de méthyle	113
- préparation des esters purs	113
- mesure des solubilités	113
b) préparation des esters au pressage	114
c) stockage des esters et cristallisation..	117
d) pressage	117
e) caractéristiques du matériel utilisé pour le pressage	117
II - Séparation des esters éthyliques à bas et haut poids moléculaire	123
a) solubilité des myristate, palmitate, stéarate d'éthyle dans le laurate d'éthyle	123
- préparation des esters éthyliques purs	123
- mesure des solubilités	125
b) préparation des esters au pressage	125
c) stockage des esters et cristallisation.	125
d) pressage	125
e) hydrogénation des esters éthyliques ...	127
C.- <u>Récupération du glycérol au cours de l'alcoolyse des corps gras</u>	131

6 ème CHAPITRE

CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LES RESULTATS OBTENUS.

Hydrolyse alcaline	135
Hydrolyse acide	135
Mécanisme de la catalyse	136
Hypothèses basées sur les résultats obtenus	137

<u>CONCLUSIONS</u>	14
--------------------------	----

— — — — —

...

- Plus volatils que les glycérides, ils sont facilement distillables.
- Ils possèdent une odeur agréable et légère et sont d'autant plus odorants que leur poids moléculaire est plus faible. Pouvant être obtenus purs, puisqu'ils sont aisément distillables sous vide, ils présentent après cette opération une teinte très légère et sont même souvent incolores.

A cet égard, ils possèdent un grand avantage sur les corps gras naturels qui ne peuvent être amenés à un état de pureté aussi poussé tant par les difficultés présentées au raffinage que par leur constitution. Celle-ci ne se présente pas comme une composition définie mais comme un mélange en diverses proportions de différents esters homogènes ou mixtes. L'arrangement interne de ces esters varie d'ailleurs avec l'origine de la matière grasse et avec son époque d'extraction.

Alors que les matières premières nécessaires à la lipochimie doivent être de plus en plus constantes et présenter des caractéristiques définies, les esters d'alcools à bas poids moléculaire sont à même d'apporter une solution élégante à certains problèmes posés.

Actuellement, les esters d'alcools à bas poids moléculaire sont surtout des composés intermédiaires pour la fabrication des alcools gras, des savons, des acides gras, des matières plastiques, des fibres synthétiques et des composés résiduels de la fabrication des extraits vitaminés et du glycérol.

Si la scission des glycérides permet de récupérer le glycérol dans de bonnes conditions ainsi que les acides gras totaux des corps gras traités, la séparation des acides gras constitutifs des huiles et graisses est assez délicate.

Lorsque l'on désire obtenir des produits finis d'une grande pureté, la transformation des acides gras en esters d'alcool à bas poids moléculaire permet la séparation précise des différents esters suivant la longueur de la chaîne carbonée de leurs acides.

Les esters d'alcool à bas poids moléculaire possédant des points de fusion assez variables suivant leur longueur de chaîne et présentant la particularité d'être

relativement peu solubles entre eux à basse température, ils peuvent être dans certaines conditions séparés de leur mélange.

Etant donné les avantages offerts par les esters gras, nous avons été intéressés d'étudier leur préparation par alcoololyse ainsi que les différents facteurs influençant la réaction. D'autre part, l'application de cette réaction à la recherche de la séparation des acides constitutifs des corps gras nous est apparue comme intéressante.

Les essais effectués et les résultats obtenus nous ont amenés à présenter l'étude suivante qui se divise en cinq chapitres principaux :

- I - Rappel des méthodes générales d'alcoololyse.
- II - Réalisation de l'alcoololyse avec des quantités réduites d'alcool.
- III - Etude de la cinétique de l'alcoololyse des glycérides purs et détermination des constantes.
- IV - Alcoololyse de quelques corps gras d'origine végétale.
- V - Séparation des constituants majeurs des corps gras par alcoololyse et pressage des esters.

- 4 -

$\frac{1}{2} - \frac{1}{3} = \frac{1}{6}$

Méthanolyse - Ethanolyse - Propanolyse - Glycérololyse, etc...

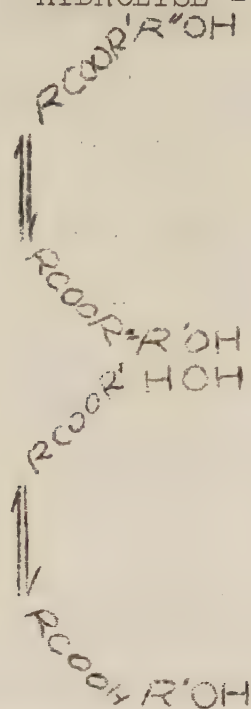
$$R - COOR' + R'' OH \rightleftharpoons R - COOR'' + R' OH$$

Dans l'étude que nous présentons, nous ne nous sommes penchés que sur la transformation des glycérides homogènes ou mixtes en esters d'alcools primaires à bas poids moléculaire, comme le méthanol et l'éthanol.

...

MECANISMES COMPARES DES

OLYSE - HYDROLYSE - ESTERIFICATION - INTERESTERIFICATION - ACIDOLYSE



ALCOOLYSE

HYDROLYSE (Dans ce cas R" est remplacé par H)
ESTERIFICATION



INTERESTERIFICATION (Alcoholysis double)

ACIDOLYSE (Estero-hydrolyse)

myristique, palmitique, stéarique, oléique, c'est sur l'alcoolyse de glycérides homogènes ou mixtes de ces acides que porte cette étude.

L'alcoolyse dans ce cas se présente suivant l'équation ci-dessous :



R' - R'' - R''' pouvant représenter des radicaux identiques ou différents, R - étant le radical de l'alcool substituant.

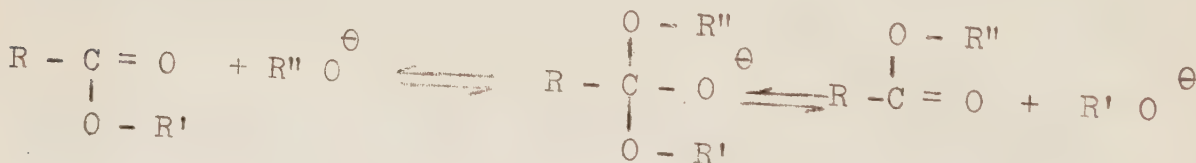
Si nous considérons les pratiques industrielles et de laboratoire décrites par les nombreux auteurs ayant traité de ce sujet, il est à constater que le choix des catalyseurs a toujours tenu une place importante dans la recherche de l'amélioration des rendements.

Cette remarque nous a conduits à classer les ouvrages en deux groupes distincts, ceux employant des catalyseurs acides tels que H Cl, H₂ SO₄, acides sulfoniques, etc., ceux utilisant les catalyseurs alcalins tels que Na OH, K OH, Ca O, Ba (OH)₂, alcoolates alcalins, etc...

Afin de reconnaître la classe à laquelle appartiennent les différents ouvrages compulsés, nous avons annoté les références de la façon suivante :

- a) catalyse acide,
- b) catalyse alcaline.

Comme le suggère BELLET (19) la substitution du glycérol des glycérides par un alcool doit se faire par l'intermédiaire d'un composé d'addition suivant la formule générale :



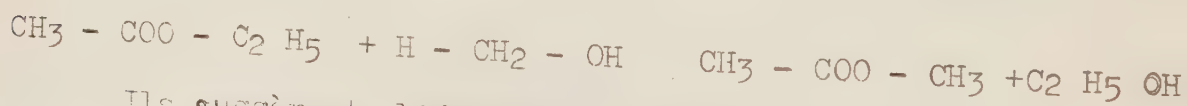
Les réactions effectuées avec de tels catalyseurs ne peuvent être réalisées qu'avec des corps gras neutres ou très faiblement acides. Les catalyseurs réagissant avec l'acidité libre voient très rapidement diminuer leur efficacité.

D'autre part, l'élimination ultérieure des savons formés au sein du milieu réactionnel présente quelques difficultés. La catalyse alcaline amène généralement l'emploi de quantités relativement importantes d'alcool (plusieurs fois la quantité théorique). La catalyse acide, plus lente, offre l'avantage de pouvoir être effectuée sur des corps gras non raffinés présentant même une acidité grasse importante (estéro-alcoolyse). La séparation du milieu réactionnel des esters formés se fait très rapidement.

Les avantages offerts par l'emploi de catalyseurs acides ont attiré notre attention et nous avons essayé d'apporter quelques précisions sur l'application de l'alcoolyse aux corps gras par action d'alcools à bas poids moléculaire, principalement le méthanol et l'éthanol, ainsi que l'application de la méthanolyse et de l'éthanololyse à la séparation des constituants majeurs des glycérides naturels.

L'alcoolyse a été découverte par ROCHLEDER (1) en 1846 qui, en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution alcoolique (éthanol absolu) chaude d'huile de ricin, a constaté la dénix ion du glycérol qu'il récupère par extraction du mélange au moyen d'eau.

Six ans plus tard, DUFFY (2) en faisant bouillir du tristéaride avec une solution d'alcoolate de sodium dans de l'alcool éthylique absolu, note la formation de stéarate d'éthyle. BOUIS (3) en 1857, dans une étude de la saponification incomplète des corps gras, met en évidence la formation d'esters et la séparation du glycérol lorsqu'il emploie des solutions de potasse alcoolique en quantité inférieure à celle nécessaire à la saponification. PRUDIE & MARSHALL (4) à qui l'on a attribué la découverte de l'alcoolyse mettent en évidence la réversibilité de la réaction en traitant différents esters par l'alcool méthylique.



Ils suggèrent l'équation

$$K = \frac{K_1}{K_2}$$

La constante d'alcoolyse est exprimée par le rapport des constantes K_1 et K_2 d'estérification des deux alcools.

Quelques années plus tard, KOSSEL & KRUGER (5) 1893 constatent la formation d'esters éthyliques lors de la saponification du suif de mouton par l'alcoolate de sodium. HENRIQUES (6) de 1895 à 1898, au cours d'études sur la saponification à froid et partielle constate également qu'il se produit des esters éthyliques et qu'en utilisant une quantité d'alcali inférieure à celle nécessaire à la saponification complète (15 à 30 %), les glycérides étaient transformés presque intégralement en esters et savons. L'auteur note que la réaction se fait rapidement et que suivant la durée de l'opération, l'alcool se combine partiellement ou totalement. Le résidu de distillation des esters présente un indice d'hydroxyle, mais il ne peut en conclure à la formation certaine de mono et de diglycérides, les esters étant entraînés à la vapeur d'eau.

Quelques années plus tard, H. BULL (7) dans une étude sur la séparation des acides gras des huiles de morue, méthanolise ces huiles en présence d'éthylate de sodium; en partant de deux kilos d'huile neutre il obtient 1,960 g. d'ester méthylique puis fractionne ces esters par distillation.

A la même époque HALLER et ses collaborateurs (8) dans une série de publications étudient systématiquement la réaction et concluent que l'alcoolyse des corps gras s'effectue plus facilement avec un alcool à bas poids moléculaire; ils préconisent l'utilisation du méthanol. HALLER constate la démixtion de la couche glycéreuse en cours de réaction, cette séparation avait déjà été observée par ROCHLEDER. Ne se bornant pas à ces constatations ils appliquent leur procédé à une grande quantité d'huiles en utilisant différents catalyseurs, principalement les acides forts tels que les acides bromhydrique, chlorhydrique, sulfurique. Ils utilisent également les acides aromatiques sulfonés. Ils opèrent la réaction au reflux en présence d'un gros excès d'alcool renfermant 2 % environ de catalyseur. Ils notent que dans le cas des huiles siccatives, le traitement en présence d'acide chlorhydrique comme catalyseur, provoque une oxydation et une polymérisation. Ils préconisent, dans les cas ci-dessus, de travailler en employant un tiers solvant tel que l'éther, le benzène ou le tétrachlorure de carbone. Les résultats obtenus sont très satisfaisants dans ces conditions opératoires particulièrement en travaillant en atmosphère close et sous agitation. Les alcoolyse effectuées en présence de peu de catalyseur et à

température relativement basse leur permettent de séparer les constituants mineurs qui apportent aux corps gras leur odeur et leur goût caractéristiques. Ils posent l'alcoololyse comme principe d'une méthode analytique des huiles et graisses animales et végétales.

Après cette étude systématique de 1914 à 1930 plusieurs auteurs reprennent ces travaux en partie et les appliquent à des cas particuliers.

JONES & LUPWORTH (9) s'intéressent à la cinétique de décomposition des dérivés alkyl du phénol par les alcools en présence de catalyseurs acide et alcalin et en particulier du traitement du phényl acétate par l'alcool éthylique. Il y a libération du phénol et formation d'acétate d'éthyle.

Sept ans auparavant J. HANUS (10) constate qu'en chauffant un corps gras en solution alcoolique en présence d'une petite quantité de potasse ou de soude, les acides gras des glycérides se combinent avec les alcools pour donner les esters correspondants déjà décrits par HALLER.

Cette réaction nommée alcoololyse est donc également catalysée par les agents alcalins, les esters se laissent facilement isoler et il peut être employé un mode opératoire basé sur ce principe pour distinguer les huiles et les graisses.

L'étude portant sur la séparation des éléments du beurre et des graisses de coco est suivie d'une méthode analytique permettant de doser les acides volatils.

MADINAVEITIA (11) étudie la méthanolyse de l'huile de ricin, l'éthanololyse du spermacéti des acétates disoamyle et de cyclonexanol catalysée par l'acide chlorhydrique.

ANDERSON & BROWN (12) notent les vitesses de saponification des graisses en présence de différents alcools et concluent à la formation intermédiaire d'esters à bas poids moléculaire qui sont ensuite saponifiés.

Un an plus tard GRUN & WITTKA (13) essayent de séparer le tristéaride pur par éthanololyse des graisses

hydrogénées en présence d'acides minéraux. La séparation des mono et distéarides ainsi que du stéarate d'éthyle se fait par distillation ou extraction aux solvants. Par leur méthode, les auteurs auraient obtenu à partir d'huiles de sésame et d'amande hydrogénées : 14 % de tristéaride, 10 % de distéaride, 6,6 % de monostéaride, 40 % de stéarate d'éthyle et 20 % de différents mélanges.

Dans trois publications successives de 1918 à 1921 SUDBOROUGH et ses collaborateurs (14 - 15 - 16) se préoccupent de l'alcoclyse des esters aromatiques en présence de catalyseurs alcalins et acides. Ils effectuent même cette opération sans catalyseur et démontrent l'influence d'inhibition de la position des substituants du noyau. Ils mettent en évidence les relations étroites existantes entre le processus d'estérification, d'alcoclyse et d'hydrolyse des esters.

TAYLOR & CLARKE (17) dans le but de séparer les constituants de l'huile de coprah effectuent l'alcoclyse acide. Ils emploient des quantités importantes de méthanol, présentant 7 à 8 fois la quantité théorique nécessaire à la réaction. Quelque temps plus tard, TOWNSEND (18) démontre que dans l'interestérification du phénylbenzoate par les alcools primaires et secondaires la présence de petites quantités d'humidité fait décroître sensiblement l'interestérification au profit de la saponification.

C'est dans la décade suivante que les travaux sur la réaction découverte par ROCHLEDER prennent une allure nouvelle. Il est tenté de mettre en évidence le mécanisme et les sélectivités possibles de cette réaction. De même au cours de cette période la consécration industrielle des études antérieures s'effectue et l'on assiste au premier dépôt de brevets. Il aura fallu 90 ans pour réaliser industriellement la découverte de ROCHLEDER.

BELLET (19 - 20) dans deux compte-rendus à l'Académie des Sciences met en évidence le dédoublement des esters par les alcools de poids moléculaire inférieur en milieu légèrement alcalin. Il émet une hypothèse sur le mécanisme de ce dédoublement avec formation de deux phases de réaction, l'une additive, l'autre d'élimination; la première phase ayant une vitesse proportionnelle à la quantité d'agent alcalin présent, la seconde étant très lente et indépendante de la première. Il étend ses remarques à la saponification.

La même année GOSWAMI & RAMANUJAN (21) étudient la sélectivité de la réaction dans le but de déceler la présence d'huile de coprah dans le beurre. A cet effet, ils utilisent différents catalyseurs tels que le réactif TWITCHEL, qui ne donne de bons résultats qu'en présence de traces d'acides minéraux. Le $POCl_3$ qui peut remplacer l'acide chlorhydrique dans la méthanolyse, la pyridine et la pipéridine. Leurs travaux se trouveront en partie confirmés par ceux de UEMO et MANPO (42) qui, en 1944, dans une étude sur l'alcoolyse de l'huile de palme utilisent le réactif de TWITCHEL en présence de 1 % de son poids d'acide sulfurique.

ROWE (22) envisage à la fois l'alcoolyse et l'hydrolyse des graisses et les réalise en utilisant des quantités de potasse et d'alcool méthylique variables et ce à différentes températures. De l'examen des produits obtenus il déduit la formation de mono et de diglycérides. Il observe une certaine sélectivité entre l'alcoolyse des glycérides des acides grassaturés et des glycérides des acides gras non saturés; la sélectivité est au profit des glycérides saturés qui s'alcoolisent plus rapidement.

Peu de temps après, TOYAMA et ses élèves (23-24) constatent la formation de mono et de diglycérides dans l'alcoolyse partielle de l'huile d'olive, en présence d'acide chlorhydrique. L'indice d'acétyle des esters brut croît, passe par un maximum puis décroît au fur et à mesure de la réaction. Cet indice est plus élevé si la réaction est effectuée à température plus faible. Il y a une différence sensible de formation de mono et de diglycérides en faveur de l'éthanololyse par rapport à la méthanolyse. Les produits obtenus (esters bruts) qui présentent un indice d'acétyle élevé dans l'alcoolyse de l'huile d'olive laissent déposer à froid des cristaux constitués de mono et distéaride.

L'éthanololyse et la méthanolyse de l'huile d'olive effectuées par des quantités importantes d'alcools, soit par catalyse acide, soit par catalyse alcaline, ne laissent pas apparaître de sélectivité.

WALCKER (25) dépose le premier brevet sur l'alcoolyse des graisses par les alcools méthylique, éthylique, heptylique en présence de catalyseurs acides et basiques; ce premier dépôt a eu lieu en 1933. Tandis que TSUCHIYA & AKIYAMA (26) examinent la glycérolyse des huiles de poisson, soja, coco, olive, ricin, dans le but d'obtenir des monoglycérides, déterminent les quantités de glycérol et les températures les plus

favorables à l'obtention d'un indice d'acétyle élevé en présence de catalyseurs alcalins.

Dans un nouveau compte-rendu BELLET (20) met en évidence, lors de la méthanolyse du triacétide par des quantités limitées d'alcool, la réactivité des groupes alcooliques secondaires, les groupes alcooliques primaires n'étant attaqués que par un excès d'alcool par rapport à la quantité nécessaire de réactif pour l'attaque du groupement secondaire.

VOLMAR & HANSEN (27) reprennent les travaux de HALLER d'alcoolyse acide et l'appliquent à la séparation par distillation des esters formés, des constituants de l'huile d'olive.

COLEMAN & MOORE (28) dans un brevet couvrent un procédé d'alcoolyse des di-esters gras par les alcools primaires et secondaires à bas poids moléculaire contenant de 2 à 5 atomes de carbone.

L'année suivante OLCOTT & MATTIL (29) préparent les mono-esters de saindoux, d'huile de palme et d'huile de coton hydrogénée par méthanolyse et éthanolyse en présence d'acide chlorhydrique.

En 1937 KURZ (30) n'est pas parvenu à un résultat positif en essayant de séparer les acides saturés, les acides polymérisés et les acides condensés par alcoolyse à froid de leurs glycérides. Il a été amené à utiliser au cours de ses expériences des quantités très faibles d'alcali comme catalyseur (1 à 2 %) de la quantité nécessaire à la saponification. Il a constaté des vitesses de réaction inférieures pour la méthanolyse par rapport à l'éthanolyse. Il met de nouveau en évidence la formation de mono et de diglycérides et démontre que l'alcoolyse s'effectue par étapes. Il n'y a pas au début de la réaction libération immédiate du glycérol. Ceci est dû à la formation intermédiaire de mono et de diglycérides. Cette formation est mise en évidence par la détermination de l'indice d'acétyle. Le taux de glycérides attaqués croît avec la concentration en eau de l'alcool et également avec la concentration en catalyseur alcalin (potasse). Il remarque que la réaction est terminée avant la disparition complète du catalyseur.

L'année suivante SHINOWARA & BROWN (31) traitent par les alcools méthylique, éthylique et n. propylique,

n.butylique, les phosphatides suprarénales par catalyse acide.

Après la parution des brevets sur la réaction et l'application de celle-ci principalement dirigée vers l'analyse des corps gras, il fallait s'attendre à des études sur l'emploi des esters. Une des plus importantes a été faite par CHIVANE (32) qui propose l'utilisation des esters éthyliques de l'huile de palme comme carburant colonial pour moteurs Diesel. Pour cette utilisation des essais à grande échelle ont été effectués. À l'occasion de la préparation du carburant CHIVANE étudia l'hydrolyse de cette huile en présence de 5 à 6 pour cent de quantité nécessaire d'alcool. Il nota la formation d'éthers oxydes au cours de l'opération lorsqu'elle était catalysée par l'acide sulfurique.

TAKANOA TAKAWA & DANJO (33) se sont, en 1940, proposés d'examiner les vitesses d'hydrolyse des glycérides des acides gras saturés à bas et haut poids moléculaire ainsi que celles des glycérides saturés et non saturés. Ils conclurent que les glycérides d'acides gras à point de fusion élevé réagissent plus rapidement que ceux d'acides gras non saturés et que les glycérides d'acides gras saturés à faible poids moléculaire tendent à réagir plus rapidement que ceux d'acides gras saturés à poids moléculaire plus élevé. Ils constatent que si toutefois il y a une sélectivité entre l'hydrolyse des glycérides d'acides gras saturés à bas et haut poids moléculaire elle reste peu importante.

BRADSHAW & MEULY (34) dans un premier brevet utilisent la soude comme catalyseur de la réaction à raison de 0,1 à 0,5 par rapport à l'huile et appliquent des quantités réduites d'alcools monohydriques (moins d'un tiers de la quantité théorique nécessaire à l'hydrolyse du corps gras). En marge de leur brevet, dans une publication (35) ils donnent une méthode pour la préparation industrielle d'esters méthyliques d'acides gras en utilisant la soude caustique comme catalyseur; la réaction effectuée à 80°C permet de récupérer 98 % du glycérol théoriquement libérable. Quelques mois plus tard SMULL & SAYLOR (36) méthanolysent et éthanolysent l'huile de lin par des excès d'alcool en présence de catalyseurs alcalins font une distillation subéquente des mélanges de réactifs. Tandis que KA & KAWAKAMI (37) réalisent l'hydrolyse de l'huile d'olive avec différents alcools et étudient la cinétique de la réaction effectuée en présence de soude (alcool 0,1 N en catalyseur) en fonction de la longueur de la chaîne carbonée de l'alcool mis en œuvre. KA & NAGASAWA (38) poursuivant ces travaux mettent en évidence la réactivité plus forte des alcools à bas poids moléculaire par rapport à ceux de poids moléculaire plus élevé, ainsi que la réactivité plus grande

des alcools normaux par rapport aux alcools à chaîne ramifiée.

Entre temps, COLGATE PALMOLIVE PEET (38) déposent le premier brevet d'une série échelonnée sur cinq ans et couvrent le traitement des huiles acides par les alcools de 1 à 6 atomes de carbone en présence de différents catalyseurs. Des exemples de leurs brevets portent sur les huiles de coprah, de coton, de maïs et sur le suif. WOLF & ROSENBUSCH (40) déposent un procédé d'alcoololyse applicable aux huiles végétales et animales ayant moins de 6 atomes de carbone. La réaction étant catalysée par des acides, ces auteurs sont arrivés à abaisser appréciablement les quantités d'alcool nécessaires jusqu'à 1,5 et 2 fois la quantité théorique. La proportion de catalyseur reste de 1 à 3 % par rapport à l'huile traitée. Ils notent que l'alcoololyse acide peut être effectuée à température ordinaire quoique la réaction soit plus lente; il suffit pour la faire démarrer de fondre les huiles de manière à rendre le milieu aussi homogène que possible.

BRADSHAW et MEULY (41) dans un nouveau brevet sur l'alcoololyse alcaline et la saponification des corps gras couvrent un procédé dont le but est de récupérer le glycérol et d'obtenir un savon pur.

NORRIS (43) dans la préparation d'esters d'alcool furfurylique d'huile de lin et de palmitate de méthyle effectue la catalyse par le sodium métallique à 60°C.

INOKUSHI & KITAGAWA (44) préconisent l'alcoololyse comme moyen d'extraction de l'huile de soja de la graine. Ils étudient l'influence de la température et du catalyseur sur la méthanolyse et l'éthanololyse alcaline de l'huile. Ils constatent que la réaction est plus lente avec le méthanol qu'avec l'éthanol. Dans un brevet PRICE & SPRULES (45) couvrent la séparation des acides gras du glycérol en traitant les huiles animales et végétales par les alcools.

FILACHIONE et son équipe (46) étudient l'alcoololyse continue des polymères de l'acide lactique par le méthanol en catalyse acide. Peu de temps après YUKHNOVSKI & KAZ'YANOVA (47) appliquent la méthanolyse alcaline à l'huile de tournesol à 80°C. La même année G. CHAMPETIER & PETIT (48-49) appliquent l'éthanololyse de l'huile de lin dans le but d'étudier le comportement des esters et des acides gras de cette huile à la polymérisation thermique. SCHUETTE & ROTH (50) effectuent l'alcoololyse de l'huile de ricin hydrogénée dans le but d'obtenir de l'acide stéarique par déshydroxylation.

Après de premières études en 1946 (51) par M. LOURY, les laboratoires de l'Institut de Recherches pour les huiles de palme et oléagineux mettent un procédé à froid de fabrication d'esters, applicable à des huiles très acides, en utilisant comme catalyseur des acides minéraux dissous dans du méthanol employé à poids égal de l'huile à traiter, dans le but d'obtenir un carburant lourd susceptible d'être employé dans les moteurs Diesel. MENSIER (68) présente une modification de la première étude par traitement à chaud du mélange réactionnel. En 1948, avec M. LOURY, nous avons étudié quelques facteurs influençant l'alcoolyse effectuée avec de faibles quantités de méthanol et d'éthanol (57). REID & COCKERILLE (52) obtiennent l'oléate de butyle par reflux pendant 20 heures d'un mélange d'huile d'olive et de butanol en présence de 5 % d'acide sulfurique au poids d'huile traité.

BRADSHAW & MEULY (54) prennent deux nouveaux brevets sur l'alcoolyse et la saponification des huiles et graisses, l'alcoolyse étant obtenue en discontinu tandis que la saponification est continue.

LEVER Brothers & UNILEVER (55) dans un brevet améliorent la présentation des corps gras de qualité inférieure par alcoolyse appliquée. Tandis que COLBETH (56) concédant à BACKER CASTOR OIL un brevet sur un procédé de préparation d'esters partiels d'alcools polyhydriques, ~~il~~ utilise à cet effet des catalyseurs acides.

SPRUELS et LIEBLING (57) de leur côté prennent un nouveau brevet sur la formation d'esters gras d'alcools primaires et secondaires ainsi que sur un procédé d'obtention, par alcoolyse alcaline, du glycérol en partant de l'huile de coprah.

Dans une publication, FEUGE & GROS (58) exposent leurs travaux sur la modification des huiles végétales, obtenue par alcoolyse alcaline et mettent en évidence la réversibilité de la réaction.

En 1949, l'I.R.H.O. (59) dépose un brevet de séparation des éléments de l'huile de palme par simple pressage de cette huile et suggère l'alcoolyse alcaline de la partie liquide obtenue dans le but de séparer le carotène par distillation des esters à bas poids moléculaire réalisés.

Entre temps, PATERSON (60) concède à LEVER Brothers un procédé sur l'alcoolyse des huiles acides

présentant des dépôts importants dans le but d'en améliorer la présentation, Tandis que ECKEY (61) prend un brevet sur la séparation des caroténolides de l'huile de palme par distillation d'esters à bas poids moléculaire obtenus par alcoololyse alcaline.

HOLMBERG (62) étudie plus spécialement l'extraction du glycérol dans un ouvrage portant sur les méthodes directe et indirecte, de l'emploi des matières grasses en savonnerie.

SERULES & PRICE (63-64) dans deux brevets concèdent à NOPCO un procédé sur la préparation d'esters gras à partir des alcools primaires et secondaires par alcoololyse alcaline ainsi que sur la préparation du glycérol à partir de l'huile de coprah par méthanolyse en présence de méthylate de sodium.

POOL & SEDGWICK (65) séparent les constituants saturés et non saturés des huiles et graisses par pressage de leurs esters éthyliques.

Dans son ouvrage sur les procédés continus de l'industrie des corps gras, SCHITZER (66) donne un aperçu sur la réaction en procédant par catalyses alcalines. Nous présentons la même année une étude sur l'influence de l'acidité des huiles et graisses vis-à-vis de la limite de la réaction en milieu hétérogène (67).

HUHN (69) catalyse, par des glycéroxydes alcalino-terreux obtenus par action des oxydes alcalino-terreux sur le glycérol, la réaction des alcools monohydriques sur les huiles et graisses. SCHLUTER (70) alcoololyse partiellement les corps gras par des alcools au reflux en présence d'oxyde de zinc.

CHOWDHURY, après une étude bibliographique portant sur l'alcoololyse des graisses et des huiles, (71) entreprend avec ses collaborateurs les travaux sur l'éthanolyse alcaline des huiles végétales mettant en évidence l'influence de plusieurs facteurs. Parmi les facteurs influençant la vitesse de réaction il note la température, la présence d'humidité, le degré de saturation des huiles traitées. Il confirme en partie les travaux antérieurs de TOYAMA. Il note la disparition du catalyseur au cours de la réaction. Ses travaux sont ensuite publiés dans plusieurs revues différentes. (72 - 73 - 74 - 75 - 76 - 77 - 78).

MARTIN & CARDONA (79) alcoolysent l'huile de germes de blé par catalyse acide dans le but d'en séparer la vitamine qu'elle renferme. Tandis que dans un but similaire BLAIZOT (81) concède à l'I.R.H.O. un brevet pour la séparation des caroténoïdes de l'huile de palme procédant par alcoolysé alcaline puis distillation subséquente des esters formés sous un vide poussé. Les produits résiduels sont fortement caroténés. AERACONNIER & HERMESSE (80) brevettent l'alcoolysé alcaline des huiles et graisses.

AYLWARD & WOOD (82) mettent en évidence la méthanolysé des monoglycérides au cours d'une étude sur la formation des produits d'addition de l'urée. Malgré l'absence de catalyseurs habituels nécessaires à cette réaction, l'étude est effectuée en présence de méthanol à 90 % sur le monostéarate de glycérol.

La Société Belge de l'Azote prend brevet (83) en Espagne sur un procédé d'alcoolysé des graisses et cires par les alcools à poids moléculaire moyen (C. 6 et C. 10) en effectuant la réaction sous pression en présence de silicate de zinc.

SERVANT & ARGOUD (84) donnent dans une publication une méthode d'alcoolysé de l'huile de palme dans le but d'en extraire le carotène. Les premiers, ils tentent la réduction de quantités d'alcool pour cette opération. Tandis que JORAND (85) se préoccupe des utilisations possibles des esters distillés obtenus.

MARTIN, BLASCO & MIRANDA éthanolysent l'huile de foie de corbeaux de mer en présence de sodium métallique (86). ECKEY (87) dans une étude bibliographique sur l'estérification et l'interestérification remémore les applications industrielles des diverses réactions et donne les constantes d'équilibre de l'estérification de divers acides gras par différents alcools.

DEMARCO (88 - 89) examine d'abord l'aspect théorique et pratique de la fabrication des monoglycérides par alcoolysé des corps gras au moyen de glycérol et en présence de catalyseurs alcalins. Il donne les résultats obtenus par l'emploi de divers solvants au sein du milieu réactionnel dans le but d'améliorer les rendements en monoglycérides. Dans sa seconde étude sur les esters d'acides gras il fait le point des connaissances actuelles sur les diverses réactions susceptibles de former des esters gras. Comme d'autres auteurs l'ont déjà fait antérieurement, il conclut à la similitude

des alcoolyses, hydrolyse, interestérification, acidolyse, réactions qui procèdent par les mêmes voies.

Se basant sur les travaux de BELLET, il examine le mécanisme de la réaction et renseigne sur le processus de la catalyse acide et de la catalyse alcaline. Il note l'influence des substituants R R' R'' sur la vitesse de réaction de l'équilibre.



Les chaînes pouvant être alcoylées - insaturées - halogénées - hydroxylées - cétonées - éthérées - carboxylées - sulfonées.

HARTMAN (90) à des fins analytiques ~~est auteur~~ procède à la méthanolyse des triglycérides en milieu alcalin et MORT (91) étudie une méthode conductimétrique pour évaluer l'évolution de la réaction. Il indique les effets de la température et du catalyseur sur la vitesse de l'alcoolyse.

YORK FINCHLER OSIPOW & SNELL (92) par alcoolyse du laurate de méthyle en présence de méthylate de sodium et de tiers solvant préparent les mono-esters de sucrose et en étudient la structure.

L'année dernière SEMENOV (93) proposait un procédé continu pour l'obtention d'esters méthyliques de ricin par action des vapeurs d'alcool sur l'huile dans un réacteur renfermant de la potasse caustique. L'huile s'écoule par gravité en sens inverse des vapeurs alcooliques. Les esters obtenus sont nécessairement acidifiés, lavés et séchés. MARTRAIRE (94) dans une étude sur l'emploi des alcools examine les possibilités offertes par les récents brevets concernant l'éthanololyse des corps gras. RIGAMANTI & VACIRCA (95) méthanolysent l'huile d'olive en présence de catalyseurs alcalins et complexent les esters formés par l'urée. La réaction est effectuée en présence d'acétone employée comme solvant.

MEHTA & SHAH (96) au cours d'une étude sur la glycérolyse des huiles de coprah, de sésame, de lin, fractionnent les produits obtenus avec l'alcool et l'urée. Ils examinent les travaux antérieurs portant sur la méthanolyse et l'éthanololyse des huiles et graisses et

constatent pour la glycérolyse des phénomènes identiques à ceux rencontrés antérieurement. La glycérolyse est moins rapide pour les huiles à indice d'iode élevé, sa vitesse est accrue pour les huiles renfermant les acides saturés à faible poids moléculaire.

MLEZIVA & HANZLIK (97) mettent au point une méthode conductimétrique pour l'évaluation de la concentration en esters lors d'une étude sur l'alcoolyse des corps gras par la pentaerythrite.

En examinant les résultats obtenus par les divers auteurs ayant traité de l'alcoolyse des huiles graisses et cires avec les alcools à faible poids moléculaire en présence de catalyseurs acides et alcalins, il est à noter que :

- 1°) La catalyse acide est moins rapide que la catalyse alcaline, que cette dernière peut être effectuée à température ordinaire lorsque l'on se trouve en présence d'un gros excès d'alcool et ce assez rapidement.
- 2°) La catalyse acide est pratiquement la seule applicable aux huiles, graisses et cires présentant une acidité grasse libre moyenne ou importante.
- 3°) Jusqu'à présent l'alcoolyse acide principalement effectuée en présence d'acides minéraux forts (acides chlorhydrique, sulfurique, sulfonique, etc...) nécessite un excès important d'alcool et un temps de réaction relativement long, parfois même une élévation sensible de la température si l'on désire diminuer le temps de contact.
- 4°) La mise en contact des phases doit être assurée dans une certaine mesure. L'emploi de tiers solvants neutres est efficace lorsque l'alcool utilisé est peu soluble dans les huiles.
- 5°) Dans la méthanolyse et l'éthanololyse avec des quantités suffisantes d'alcool il n'apparaît pas ou peu de sélectivité.
- 6°) Mais dans le cas d'alcoolyse avec des quantités inférieures à la théorie, il y a formation de mono et de diglycérides par action des alcools à bas poids moléculaire sur les glycérides contenus dans les huiles et graisses.

- 7°) L'alcoolyse des huiles et graisses insaturées est moins rapide que celle des saturées.
- 8°) L'alcoolyse des huiles et graisses saturées de bas poids moléculaire semble plus rapide que celle des glycérides de poids moléculaire plus élevé. Cette différence est peu sensible.
- 9°) Dans tous les cas de traitement de glycérides homogènes ou mixtes il est possible de récupérer le glycérol libéré qui décante du milieu réactionnel.
- 10°) Les esters d'acides gras couramment rencontrés dans les huiles et graisses obtenus à partir d'alcool à bas poids moléculaire n'ont pas trouvé jusqu'à présent des débouchés industriels importants et ce stade n'est considéré dans bien des cas que comme un stade intermédiaire.

CHAPITRE II

REALISATION DE L'ALCOOLYSE DES CORPS GRAS AVEC DES QUANTITES REDUITES D'ALCOOLS

-:-:-:-:-

Comme il a pu être remarqué dans le premier chapitre, l'alcoolyse des corps gras n'a été que rarement effectuée avec des quantités réduites d'alcools, quantités avoisinantes de la théorie. Peu d'études font mention de l'emploi des quantités théoriques nécessaires à la réaction. Nous nous sommes proposés de la réaliser en utilisant des proportions réactionnelles données par l'équation d'équilibre.

Nous avons tenu à fixer les principaux facteurs influençant l'équilibre et les moyens de contrôle efficaces pour permettre d'apprécier avec une précision suffisante les rendements en esters. Nous nous préoccupons principalement de l'action du méthanol et de l'éthanol en présence de catalyseurs acides sur quelques corps gras naturels dont la constitution glycéridique comprend presque essentiellement des esters, des acides gras saturés et non saturés à chaîne linéaire relativement longue (C.I2 à C.I8). Par contre, le degré d'insaturation des corps gras traités est relativement faible et est dû surtout aux glycérides homogènes ou mixtes de l'acide oléique, ces corps gras ne renfermant que très peu d'acide linoléique.

A.- TECHNIQUE OPERATOIRE

I- PURIFICATION DES ALCOOLS.

Comme nous le verrons plus loin, la concentration des alcools ayant une influence importante quant au rendement en esters, il a été nécessaire d'utiliser des alcools absolus. Pour ce, nous avons traité des alcools purs du commerce de la manière suivante.

a) le méthanol.

Le méthanol pur du commerce est chauffé à reflux avec du calcium (3% par rapport au poids d'alcool traité) au bain-marie à 50° C. Lorsque le calcium ne réagit plus, on distille lentement l'alcool dans un appareil muni de gardes à chlorure de calcium pour éviter toute reprise d'humidité. L'opération est effectuée à nouveau, si nécessaire, jusqu'à ce que l'alcool distillé ne bleuisse plus le sulfate de cuivre anhydre. La densité à 15° C. du méthanol est de 0,796, son point d'ébullition est compris entre 64 et 65° C.

b) l'éthanol.

L'alcool éthylique absolu du commerce est distillé sur baryte jusqu'à ce qu'il ne bleuisse plus le sulfate de cuivre anhydre. L'appareil utilisé pour cette opération est identique à celui ayant servi à la distillation du méthanol. La densité à 15° C. de l'alcool éthylique est de 0,794, son point d'ébullition entre 78 et 78°,5 C. Les alcools distillés sont immédiatement introduits dans des flacons à fermeture hermétique parfaitement séchés. Plusieurs distillations ont été effectuées au cours de nos essais et ont été réalisées au fur et à mesure des besoins en réactifs.

II - PREPARATION DES CATALYSEURS.

a) acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique pur gazeux commercial est séché par barbotage lent sur de l'acide sulfurique pur concentré, puis est dissous dans les alcools absolus par introduction du gaz au sein du liquide. La solution est concentrée au maximum pendant deux heures environ. Une garde au chlorure de calcium sépare le récipient de dissolution d'un flacon renfermant de l'eau distillée chargée d'absorber l'excès de gaz chlorhydrique. La solution alcoolique d'acide chlorhydrique obtenue est dosée et servira ultérieurement à la préparation des mélanges réactionnels à normalité définie.

b) acide sulfurique.

Il a été utilisé de l'acide sulfurique pur du commerce, ramené à 100 % de H_2SO_4 (mono-hydrate) par de l'oléum à 20 % de SO_3 de manière à ne pas introduire d'eau avec le catalyseur.

c) acide sulfonique.

Au début des travaux effectués, les acides sulfoniques ont été préparés au laboratoire; lorsqu'il a été possible de les trouver dans le commerce, ils ont simplement été purifiés.

1° - acide benzène sulfonique. Préparé par les méthodes le plus couramment employées (98) on utilise des oléums à 10 % de SO_3 , à partir de 140 grammes de benzène, il a été obtenu 220 grammes d'acide benzène sulfonique qui ont été placés en tubes scellés, le produit étant hygroscopique.

2° - acide paratoluène sulfonique. Des méthodes offertes pour la préparation de cet acide (99 - 100 - 101), nous avons choisi celle utilisant la chlorhydrine sulfurique, la préparation des ortho et parasulfochlorures étant relativement commode.

Le paratoluène sulfochlorure est hydrolysé par 7,5 fois son poids d'eau à l'ébullition pendant deux heures. Le résidu d'évaporation de la solution est purifié selon la méthode de PERROW (103) par recristallisation dans le chloroforme 30 fois environ le poids d'acide à recristalliser. Les solutions alcooliques sont préparées immédiatement, ou l'acide paratoluène sulfonique est placé en tubes scellés.

3° - acide naphthalène sulfonique. Nous avons préparé le dérivé bêta par sulfonation à haute température (160 - 170° C.) du naphthalène. Le produit est recristallisé et mis en ampoules scellées.

III - MODES OPERATOIRES SUIVIS POUR L'ALCOOLYSE.

a) préparation des mélanges d'alcools et de catalyseurs.

1° - acide chlorhydrique. On prend une partie de l'alcool chlorhydrique concentré dont on a préalablement dosé l'acidité et ajuste la solution à la normalité désirée par addition de la quantité nécessaire d'alcool absolu.

2° - acide sulfurique et acides sulfoniques. Pour ces acides solides ou liquides, on effectue des solutions alcooliques ajustées à la normalité désirée. La normalité en catalyseurs choisie et adoptée pour la plus grande partie des essais effectués est de 0,54 N correspondant à 2 %

d'acide chlorhydrique par rapport à l'alcool employé. Les autres catalyseurs ont été employés en solution à la même normalité, de manière à pouvoir comparer l'action catalytique de chacun d'entre eux.

Note : Les solutions de catalyseurs dans les alcools sont préparées immédiatement avant leur emploi. Afin de mettre en oeuvre des quantités exactes d'alcool nécessaires aux réactions, nous avons déterminé la variation de volume due à la dissolution des quantités de catalyseurs nécessaires à ajouter aux alcools pour les amener à normalité désirée (méthanol et éthanol). Nous avons effectué ces mesures pour des solutions 0,54 N et 0,27 N de catalyseurs.

Ces mesures effectuées, nous avons déterminé un coefficient à appliquer au volume théorique d'alcool à mettre en oeuvre afin de pouvoir mesurer volumétriquement les solutions alcooliques de catalyseurs nécessaires aux réactions. La détermination de la variation de volume des alcools due à la dissolution du catalyseur est donnée dans le tableau I, page 26.

Mode opératoire :

Nous avons opéré de la façon suivante, dans un ballon jaugé et étalonné à col gradué en dixièmes de ml. 100/110 ml. et fermeture émeri, nous avons pesé les quantités de catalyseurs nécessaires à l'obtention d'une solution alcoolique à la normalité désirée. Nous avons ensuite introduit dans le ballon renfermant le catalyseur 100 ml. d'alcool (méthanol ou éthanol), en ayant soin de dissoudre le catalyseur dès le début de l'introduction d'alcool.

Lorsque l'alcool est introduit en totalité, on effectue la mesure du volume final dans le col gradué du ballon jaugé. De ce volume final, il est facile de déterminer le coefficient C.

C. est le coefficient multiplicateur à appliquer aux quantités calculées d'alcools nécessaires à la réaction. Il permettra de déterminer le volume de la solution catalytique à mettre en présence du corps gras à traiter. Les mesures ont été effectuées à 17° C.

Catalyseur	Alcool	Densité à 15°C de l'alcool	Normalité de la solution	Poids de catalyseur à additionner à 100ml d'alcool	Volume d'alcool additionné au catalyseur	Coefficient C
Acide sulfurique	Méthanol	0,796	0,54 N 0,27 N	5g, 292 2g, 646	102,9 101,45	1,029 1,0145
	Ethanol	0,794	0,54 N 0,27 N	5g, 292 2g, 646	102,9 101,45	1,029 1,0145
Acide chlorhydrique	Méthanol	0,796	0,54 N 0,27 N	1g, 971 0g, 9855		1,0105 1,00525
	Ethanol	0,794	0,54 N 0,27 N	1g, 971 0, 9855		1,0105 1,00525
Paratoluène-sulfonique	Méthanol	0,796	0,54 N 0,27 N	9g, 288 4g, 644	106,9 103,45	1,069 1,0345
	Ethanol	0,794	0,54 N 0,27 N	9g, 288 4g, 644	106,9 103,45	1,069 1,0345
Benzène sulfonique	Méthanol	0,796	0,54 N 0,27 N	8g, 532 4g, 266	105,46 102,73	1,0546 1,0273
	Ethanol	0,794	0,54 N 0,27 N	8g, 532 4g, 266	105,46 102,73	1,0546 1,0273
Naphtalène sulfonique	Méthanol	0,796	0,54 N 0,27 N	11g, 34 5g, 67	107 103,5	1,07 1,035
	Ethanol	0,794	0,54 N 0,27 N	11 gr, 34 5g, 67	107 103,5	1,07 1,035

Note : Pour l'acide chlorhydrique C a été déterminé d'après la densité de ses solutions à 2 % dans le méthanol et l'éthanol.

b) essais en tubes scellés.

Dans des tubes en pyrex présentant un renflement à la partie supérieure de 15 à 300 gr. d'huile neutre ou acide, sont placés avec diverses quantités d'alcools méthanol ou éthanol absolus ajustés à diverses normalités en catalyseurs. Une fois la quantité d'alcool introduite, les tubes sont scellés à la flamme et placés dans une étuve possédant un thermostat réglé à la température à laquelle on désire effectuer l'essai. Les tubes sont retirés après des temps déterminés, ils sont laissés à refroidir à température ambiante et sont ensuite ouverts et vidés de leur contenu. Le mélange récupéré est lavé à l'eau distillée chaude (60 - 70°C.) jusqu'à neutralité des eaux de lavage au rouge de méthyle. Les esters sont ensuite séchés, il est déterminé sur le produit final obtenu le pourcentage d'esters formés au cours de la réaction.

Ce pourcentage est exprimé par rapport à la quantité d'esters pouvant se former. Dans le cas des essais effectués sous agitation, il est utilisé en remplacement de l'étuve à thermostat, un bain de sable placé sur un agitateur mécanique à agitation latérale. Le bain de sable est chauffé par résistance électrique et réglé en température par un thermostat. L'agitation peut être lente : 20 à 25 mouvements/minute ou rapide : 40 à 50 mouvements/minute. Les tubes scellés sont enfouis dans le bain de sable chaud et l'agitation mise en mouvement. On note le temps de départ dès l'introduction du tube scellé dans le bain de sable.

c) essais en autoclave.

Il a été adopté pour ces essais un autoclave semi-industriel pouvant contenir jusqu'à 3 kilos d'huile et présentant les caractéristiques suivantes :

- moteur	: 1/3 CV, 3200 t/M
- capacité	: 5 litres
- diamètre intérieur	: 15 cm
- épaisseur	: 11,5 mm
- hauteur	: 30 cm
- manomètre	: 8 kg
- soupape réglée à	: 5 kg
- vitesse de l'agitateur	: 50 t/M

Le couvercle est maintenu par 6 boulons, le presse-étoupe possède une bride de serrage, la gaine thermométrique est formée par la tige de l'agitateur, le chauffage électrique est réglé par un rhéostat (10 A/110 V.).

d) essais d'alcoololyse par les vapeurs d'alcool.

Nous avons utilisé un appareil en verre, qui est constitué par un corps cylindrique R. entouré d'une chemise chauffante comprenant dans son axe un agitateur à palettes multiples, qui peut tourner à grande vitesse (1500 à 2.000 tours/minute).

Les vapeurs d'alcool qui arrivent par la partie inférieure traversent la matière grasse avec laquelle elles sont brassées énergiquement, elles s'échappant à la partie supérieure de l'appareil par un tube les menant à un réfrigérant qui les condense dans le Kellier K.

L'alcool est vaporisé dans un claysen B. dont le tube de dégagement est calorifugé de manière à éviter la condensation des vapeurs. (Figure n° 1 - page 29).

Il est introduit dans le réacteur R. par le robinet r 5, l'huile à traiter (300 gr.) ainsi que le catalyseur; la masse est portée à 120/125° C. On admet alors par le robinet r 2 les vapeurs d'alcool produites par la chaudière B. La vitesse de vaporisation a été réglée à 200 ml./heure pour tous les essais. Par le robinet r 4, on prélève périodiquement un échantillon de la matière grasse alcoolysée sur lequel après lavage et séchage, on détermine le taux d'esters par distillation.

Note. On peut recharger le claysen B. en cours d'opération de la façon suivante : après avoir arrêté le chauffage, on ferme r 2 et ouvre r 1, la dépression créée par le refroidissement est suffisante pour permettre le remplissage de la chaudière. On reprend ensuite l'ébullition et continue le cycle en ayant soin de refermer r 1 et d'ouvrir r 2 lorsque la pression dans B. est rééquilibrée. L'alcool est recyclable, il est entendu qu'il pourrait l'être sans condensation intermédiaire.

e) appréciation des rendements en esters.

Il restait à déterminer une méthode permettant d'apprécier la quantité d'esters formés au cours de la réaction. Seul un processus qui soit relativement simple et donne des résultats comparatifs aussi bien qu'exactes pouvait être retenu, étant donné le nombre d'essais à effectuer. Aussi, avons-nous été amenés à étudier plusieurs modes opératoires.

APPAREIL UTILISE pour L'ALCOOLYSE par les ALCOOLS EN PHASE VAPEUR

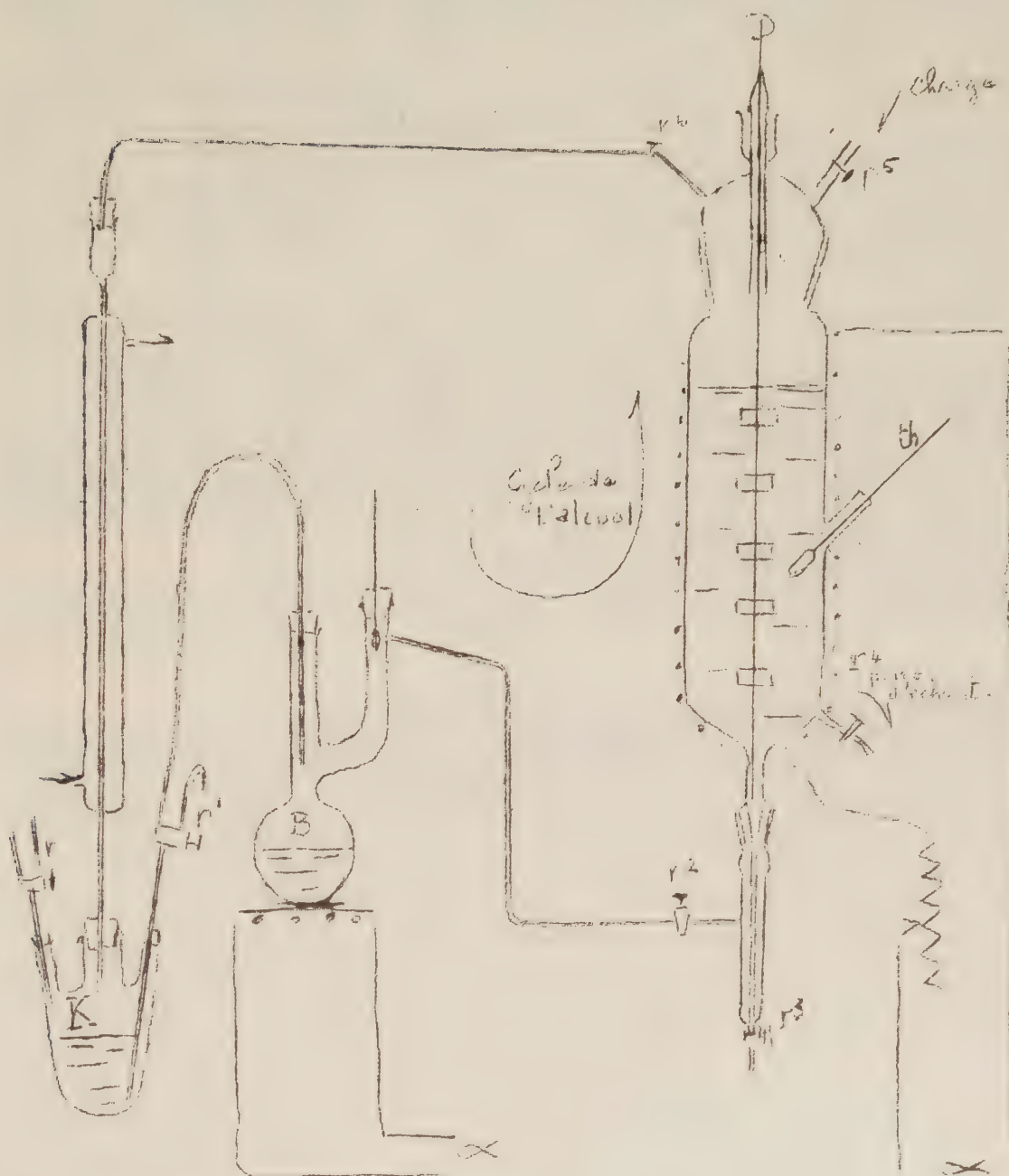


Figure I

ils montrent que les quantités d'esters dosés par cette méthode correspondent pratiquement à celles renfermées dans le mélange, les distillations étant effectuées sur 15 grammes. Il a été primitivement constitué trois mélanges différents d'huile de palme neutre et d'esters totaux distillés de palme.

Tableau II

Poids de l'huile neutre	Poids des esters	% du mélange	Poids du distillat	% apprécié
10 gr.5	4 gr.5	30 %	4 gr.4	29,3 %
7 gr.5	7 gr.5	50 %	7 gr.44	49,6 %
1 gr.5	13 gr.5	90 %	13 gr.3	88,6 %

Cette méthode donnant des résultats satisfaisants, elle a été utilisée pour le dosage des esters obtenus au cours des essais d'une partie importante de cette étude.

2° - Par détermination de l'indice de réfraction de esters bruts. La différence existant entre les indices de réfraction des glycérides et de leurs esters méthyliques ou éthyliques est relativement importante puisqu'elle se trouve être de l'ordre de $N_D 0,0200$. Cette différence nous a permis de suivre l'évolution de la formation des esters par détermination de l'indice de réfraction du milieu réactionnel, étant donné que l'indice de réfraction a une variation en fonction linéaire par rapport à la concentration en esters du milieu. Aussi, cette méthode dosage semblait être toute indiquée puisque, d'une part très rapide et d'autre part très exacte. Malheureusement, il est nécessaire, pour qu'une telle méthode donne des résultats comparatifs, qu'il n'y ait pas de sélectivité au cours de l'hydrolyse. C'est-à-dire que certains des glycérides présents ne soient pas alcoolisés plus rapidement que d'autres ou qu'un acide gras de glycéride mixte ne soit pas plus sensible et ne se libère pas préférentiellement aux autres acides gras constituant le glycéride. Il est évident que dans le cas d'une sélectivité, les résultats exprimés par la détermination de l'indice de réfraction ne correspondent plus à la quantité d'esters contenue dans le mélange, les indices de réfraction des mono et diglycérides étant généralement plus élevés que ceux des triglycérides de même nature comme le montre le tableau III (104).

Néanmoins, nous avons voulu déterminer l'influence que pouvait avoir la sélectivité de l'alcoolyse sur cette méthode de dosage quoique si l'on considère les indices de réfraction respectifs de mono, di et triglycérides ainsi que ceux des esters méthyliques et éthyliques des acides gras renfermés dans les huiles étudiées on soit évidemment appelé à douter qu'une telle méthode soit applicable (tableau III).

INDICES DE REFRACTION A 50°C (N_D50)

TABLEAU III

	Acide	Trigly- cérider	Monogly- cérider	Ester méthyl.	Ester Ethyl.
Laurique	1,4304	1,4440	1,4500	1,4201	1,4206
Palmitique	1,4385	1,4490	1,4537	1,4294	1,4278
Stéarique	1,4413	1,4509	1,4553	1,4328	1,4320
Oléique	1,4487	1,4586	1,4591	1,4402	1,4405

ETUDE DE LA SELECTIVITE SUR L'ALCOOLYSE DE L'HUILE DE PALME ET DE L'HUILE DE PALMISTE :

L'huile de palme présentant l'avantage de renfermer sous forme de glycérides les acides gras rencontrés dans de nombreuses huiles et graisses animales et végétales, a retenu notre attention. Elle nous a semblé tout indiquée pour étudier la sélectivité au cours de l'alcoolyse des glycérides des acides gras saturés : palmitique, stéarique et non saturés : oléique.

Caractéristiques de l'huile employée :

Indice d'acide : 0,2
 Indice de saponification : 198
 N_D 40 : 1,4590

L'indice de réfraction des esters totaux distillés de la même huile est de : N_D 40 : 1,4408. Pour nous permettre une comparaison de cette méthode avec celle basée sur la distillation des esters bruts, nous avons contrôlé en même temps les rendements par deux procédés.

a) Si l'on ne suppose aucune sélectivité :

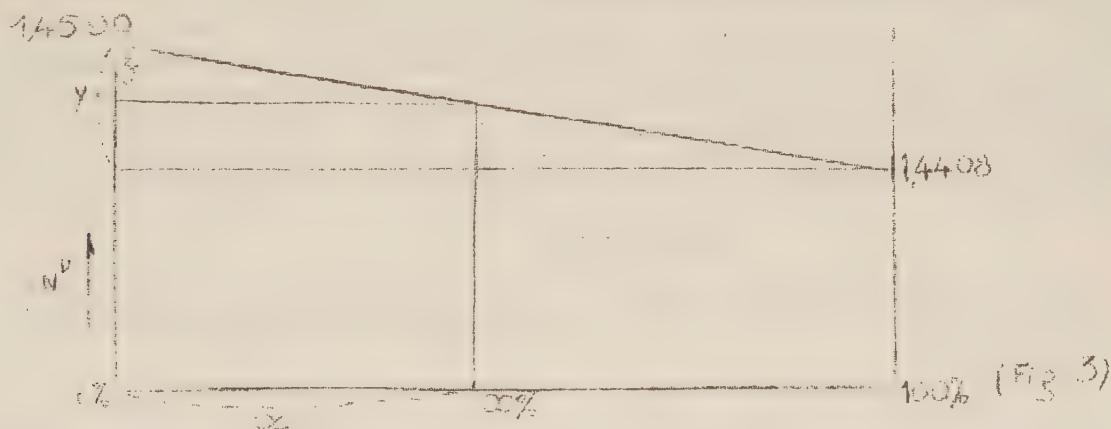
Pour un pourcentage d'esters défini par distillation, doit correspondre le même pourcentage indiqué à partir de l'indice de réfraction des esters bruts. L'indice de réfraction de l'huile pure correspondant au % 0, celui des esters distillés à 100 %.

Nous avons pris les indices de réfraction des esters bruts formés au cours du chauffage plus ou moins long de l'huile de palme avec de l'alcool méthylique absolu en présence d'acide paratoluène sulfonique (solution alcoolique 0,25 N).

Les différents pourcentages déterminés par cette méthode ont été vérifiés par distillation des esters bruts, le distillat représentant la quantité d'esters méthyliques formés. Au % 0 d'ester correspond le $N_{D40} = 1,4590$ (indice de réfraction de l'huile de palme pure).

Au 100 % d'ester correspond le $N_{D40} = 1,4408$ (indice de réfraction des esters totaux de l'huile de palme).

Si nous examinons le graphique donnant les pourcentages en fonction de l'indice de réfraction : (fig. 3)



Nous avons : X est à 100 ce que Z est à Y

$$\frac{X}{100} = \frac{Z}{Y} \quad X = \frac{100 Z}{Y}$$

Z représente l'indice de réfraction de l'huile brute moins celui des esters bruts et,

Y celui de l'huile brute diminué de celui des esters distillés.

Ceci nous permet de vérifier si la distillation a bien été effectuée en appliquant la formule :

$$X \% = \frac{100 (b-c)}{b-a}$$

- a) N_D des esters totaux distillés
- b) N_D de l'huile brute
- c) N_D des esters bruts après alcoolysé

NOTE.- Dans le cas où l'indice de réfraction des esters distillés est constant l'indice de réfraction du résidu de distillation est égal à celui de l'huile de départ; en prenant après distillation l'indice de réfraction des esters distillés et celui du résidu, on peut conclure à une distillation bien effectuée, si le % exprimé par la formule est égal à celui donné par la distillation :

- a) représentant dans ce cas le N_D du distillat,
- b) représentant dans ce cas le N_D du résidu de distillation,
- c) représentant dans ce cas le N_D des esters bruts.

b) dans le cas d'une sélectivité :

L'indice de réfraction des esters bruts n'est plus en fonction linéaire par rapport aux % d'esters formés de ce fait même les indices des esters distillés et du résidu varient suivant l'importance de la sélectivité et le résultat donné par la formule :

$$X \% = \frac{100 (b - c)}{(b - a)}$$

ne correspond plus aux % d'esters donnés par la méthode par distillation.

1°) Dans le cas de l'alcoolysé de l'huile de palme par la quantité théorique d'alcool, les dosages des esters par les deux méthodes à différents stades de la réaction, accusent une similitude de résultats. (Tableau IV - Fig. 4 p. 36).

On peut conclure que pour l'huile de palme dans ces conditions d'alcoolysé, la sélectivité n'est pas suffisante pour fausser les résultats donnés par la méthode "par les indices de réfraction".

Tableau 1V

Résultats obtenus

% d'esters			N _D 40		
d'après N _D 40 des esters bruts	calculé par la formule $X\% = \frac{100\ b - 100\ c}{b - a}$	fixé par distilla- tion	Est.bruts	Est.dist.	Résidu.
25 %	28 %	25 %	1.4543	1.4410	1.4590
31 %	30 %	31 %	1.4534	1.4420	1.4589
52 %	47 %	47 %	1.4496	1.4408	1.4590
58 %	57 %	57 %	1.4477	1.4400	1.4583
64 %	66 %	64 %	1.4472	1.4412	1.4591
78 %	78 %	78 %	1.4449	1.4408	1.4595
99 %	98 %	95 %	1.4410	1.4408	

En prenant les indices de saponification et les indices d'iode des esters distillés et des résidus, nous n'avons pas constaté de différence très sensible pour les diverses concentrations en esters. Nous avons noté une augmentation légère de l'indice d'iode des résidus de distillation en fonction de la quantité d'esters formés. Il est possible d'attribuer cet accroissement de l'insaturation des résidus à l'augmentation de la concentration en insaponifiables.

2°) Dans le cas de l'alcoolyse du beurre de palmiste par une quantité théorique d'alcool.

Seuls les résultats obtenus sur l'huile de palme ne nous permettant pas de conclure sur la valeur de la méthode proposée, nous avons choisi de parfaire cette étude sur une huile ayant des acides gras constitutifs présentant des différences sensibles quant au nombre de carbones respectifs de leur chaîne et ne possédant que peu d'acides gras non saturés. L'alcoolyse d'une telle huile devait nous permettre d'apprécier plus sensiblement une sélectivité possible des acides gras saturés à poids moléculaire différent.

Les résultats obtenus (tableau V - figure 5 p.36) montrent que dans le cas du beurre de palmiste la sélectivité est assez sensible et ne peut permettre d'apprécier les % d'esters formés avec suffisamment de précision en employant comme seule mesure l'indice de réfraction. L'indice d'iode du résidu augmente avec le pourcentage d'ester formé, ce qui confirme

BEURRE DE PALMISTE (appréciation des rendements en fonction de l'indice de réfraction des esters bruts)

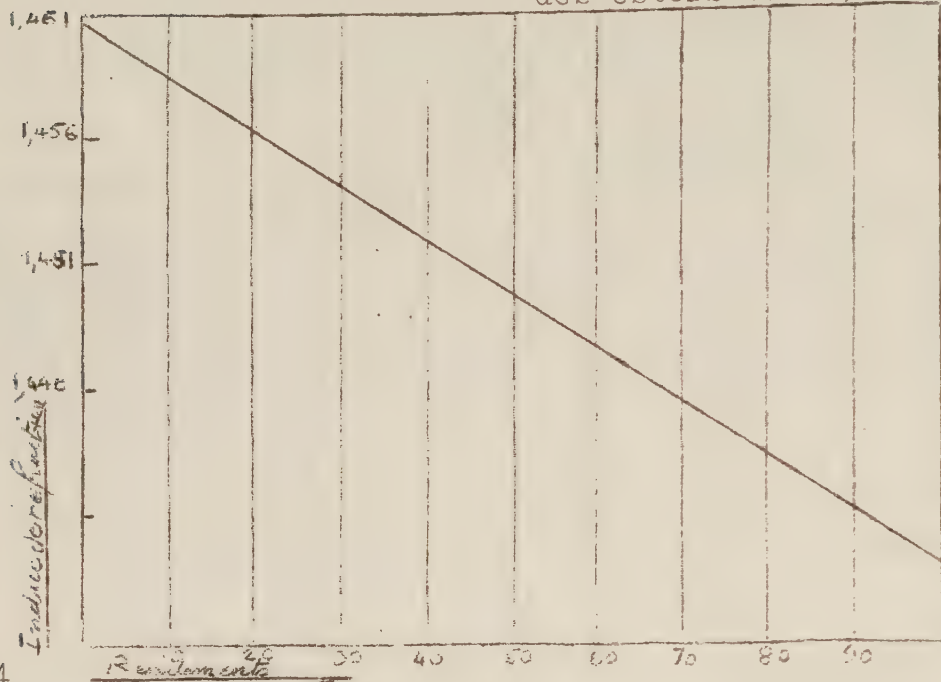


Figure 4

HUILE DE PALME (appréciation des rendements en fonction de l'indice de réfraction des esters bruts)

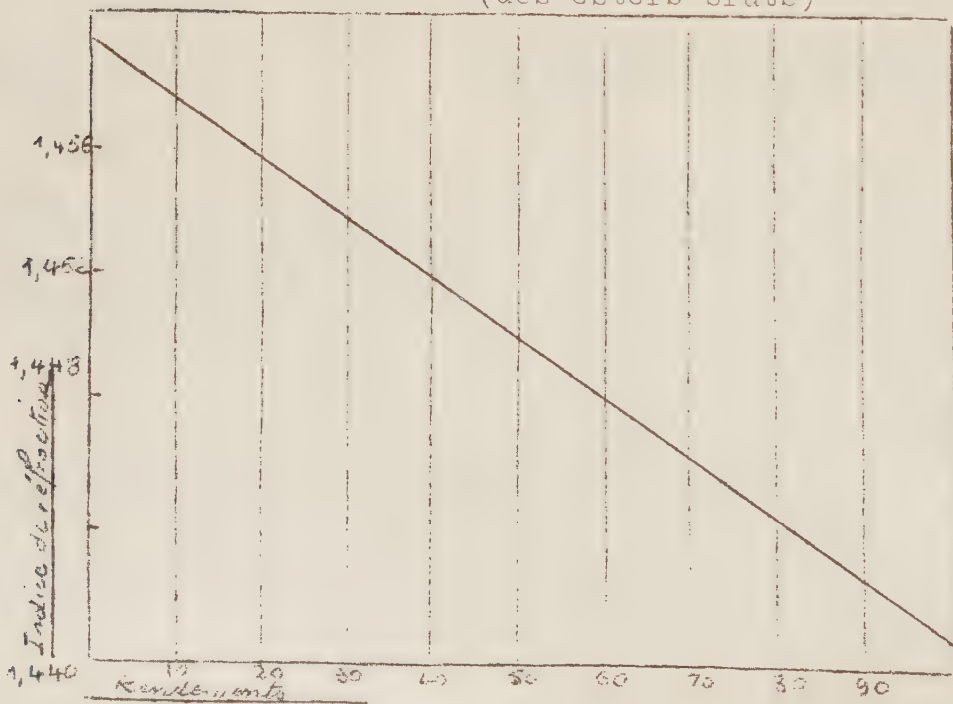


Figure 5

les observations de TAKANO, TAKAYA & DANJO (33) les glycérides non saturés réagissent moins rapidement que les glycérides saturés à l'alcoolyse.

Caractéristiques du beurre de palmiste utilisé au cours de cette étude :

Indice d'acide : < 1
 Indice d'iode : 13,9
 Indice de saponification : 245
 N_D40 : 1,4508

Les esters méthyliques de palmiste distillés présentent un indice de réfraction à 40°C de : 1,4284.

La prise des indices de réfraction des esters bruts ne donne pas le pourcentage exact d'esters formés au sein du mélange. Nous avons été obligés, pour la suite de l'étude, d'apprécier les rendements par les distillations des esters bruts formés au cours des différents essais effectués. Excepté dans le cas de l'alcoolyse des glycérides purs de synthèse ou pour les alcoolyse réalisées avec des quantités importantes d'alcool, la sélectivité est très faible et pratiquement sans action sur la précision de la méthode.

Tableau V Résultats obtenus

% d'après :			Esters distillés				Résidus		
N _D 40	distil.	N _D 40 x%100b -100c a - b	N _D 40 esters bruts	N _D 40	I.S.	I.I.	N _D 40	I.S.	I.I.
25 %	30 %	26 %	1,4450	1,4302	242,5	12,3	1,4510	246,1	16,3
35 %	39 %	42 %	1,4430	1,4302	246,3	13	1,4525	245,5	16,9
36 %	47 %	43 %	1,4425	1,4310	247	12,8	1,4525	244,1	17
47 %	60 %	59 %	1,4402	1,4313	246,5	13	1,4530	244,1	18,5
58 %	70 %	63,5%	1,4380	1,4290	248,5	12,5	1,4535	230	19,5
72 %	78 %	80 %	1,4345	1,4290	250	12,7	1,4552	229	23,8
88 %	88 %	88 %	1,4327	1,4285	251	13,2	1,4580	201	30,9

f) CHOIX DE LA TEMPERATURE :

Du point de vue thermodynamique, la substitution du glycérol par un alcool à faible poids moléculaire ne demande pas une grande quantité d'énergie. Cette substitution peut d'ailleurs se faire à température ordinaire en présence d'un gros excès d'alcool ou en utilisant un catalyseur approprié (catalyseur alcalin dans le cas des huiles neutres).

Des essais préliminaires nous ont permis de constater qu'au cours de l'alcoolyse de l'huile de palme en utilisant la quantité théorique d'alcool nécessaire à la réaction en présence d'acide chlorhydrique comme catalyseur, il y avait peu de différence dans les rendements en esters entre 85 et 120°C (tableau VI).

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DANS LA METHANOLYSE
DE L'HUILE DE PALME (15 g) PAR LA QUANTITE THEORIQUE
D'ALCOOL

Température	1 jour	2 jours	3 jours	4 jours
85°C	29 %	44 %	50 %	52 %
120°C	34 %	44 %	54 %	66 %

Etant donné ces résultats, nous nous sommes fixés une température compatible avec une vitesse de réaction suffisante et une tension de vapeur d'alcool permettant une manipulation peu dangereuse des tubes scellés et ne nécessitant pas l'emploi d'un appareillage compliqué. (tableau VII).

Tableau VII

TABLEAU DES TENSIONS DE VAPEUR DES ALCOOKS EMPLOYES
ENTRE 60 et 130°C

	60	70	80	90	100	110	120	130
Alcool méthylique	52	85,7	124	171	240	326	434	570
Alcool éthylique	35	54,1	81,3	118,9	169,7	236,8	326,2	423,3

Une température de 85°C est compatible avec un mode opératoire simple aussi l'avons-nous adopté pour effectuer les essais que comportent cette étude.

B) ETUDE DES CATALYSEURS :

Dans la série des catalyseurs acides qui offrent un intérêt soit par leur action catalytique accentuée, soit par leur prix nominal ce qui a permis leur utilisation fréquente dans plusieurs brevets et publications, nous avons choisi les produits suivants :

- Acide chlorhydrique,
- Acide sulfurique,
- Acide sulfonique (benzène sulfonique, paratoluène sulfonique, naphthalène sulfonique).

Pour l'étudier plus particulièrement dans la suite de notre étude, nous avons cherché à connaître le meilleur catalyseur dans la liste de ceux que nous citons plus haut. Pour cela une série d'essais, effectués avec des quantités théoriques d'alcool (méthanol et éthanol) renfermant les différents catalyseurs, réalisée sur l'huile de palme neutre nous ont permis d'obtenir les résultats suivants (Tableau VIII - figure 6 , p. 4I).

Tableau VIII

		1 jour	2 jours	3 jours	4 jours
Méthanol 0,54 N	HCl	21 %	27 %	30 %	31 %
	SO ₄ H ₂	60 %	55 %	form. de goudron	form. de goudron
	ac. para-toluène sulfonique	78 %	84 %	84 %	83 %
Ethanol 0,54 N	HCl	44 %	54 %	62 %	66 %
	SO ₄ H ₂	59 %	54 %	form. de goudron	form. de goudron
	Acide para-to- luène sulfo- nique	76 %	82 %	80 %	82 %

.../

Pour bien comparer l'action catalytique de chacun des acides employés, les alcools se trouvaient à la même normalité en catalyseur : 0,54 N.

Ces résultats montrent une supériorité très nette de l'acide paratoluène sulfonique en tant que catalyseur dans les conditions d'action où nous nous trouvons au cours de nos essais.

Pour l'acide sulfurique nous notons une formation de goudron due à la déshydratation poussée d'une faible fraction du corps gras ainsi que la formation d'éther-oxyde due à l'action d'acide sur l'alcool.

C) ETUDE DES FACTEURS DE LA REACTION :

L'alcoololyse, comme nous l'avons dit, est une réaction d'équilibre au même titre que l'estérification saponification. La vitesse et la limite de la réaction est fonction de plusieurs facteurs, dont nous avons essayé d'étudier l'influence après les avoir déterminés.

Parmi les facteurs influençant cette réaction qui nous ont paru les plus importants il faut citer :

- 1°) la nature du catalyseur,
- 2°) la concentration du catalyseur dans le milieu réactionnel,
- 3°) la concentration d'alcool employé,
- 4°) la mise en contact des phases,
- 5°) l'acidité des corps gras avant alcoololyse.

1) La nature du catalyseur :

Plusieurs essais réalisés avec les catalyseurs acides généralement employés ont laissé apparaître que la série des acides sulfoniques est intéressante. Aussi, avons nous étudié l'action de différents catalyseurs de cette série.

2) La concentration du catalyseur :

Il existe un seuil au-dessous duquel l'action du catalyseur est peu sensible en fonction de sa concentration

.../

ETUDE DE DIFFERENTS CATALYSEURS Solutions 0,54 Normales

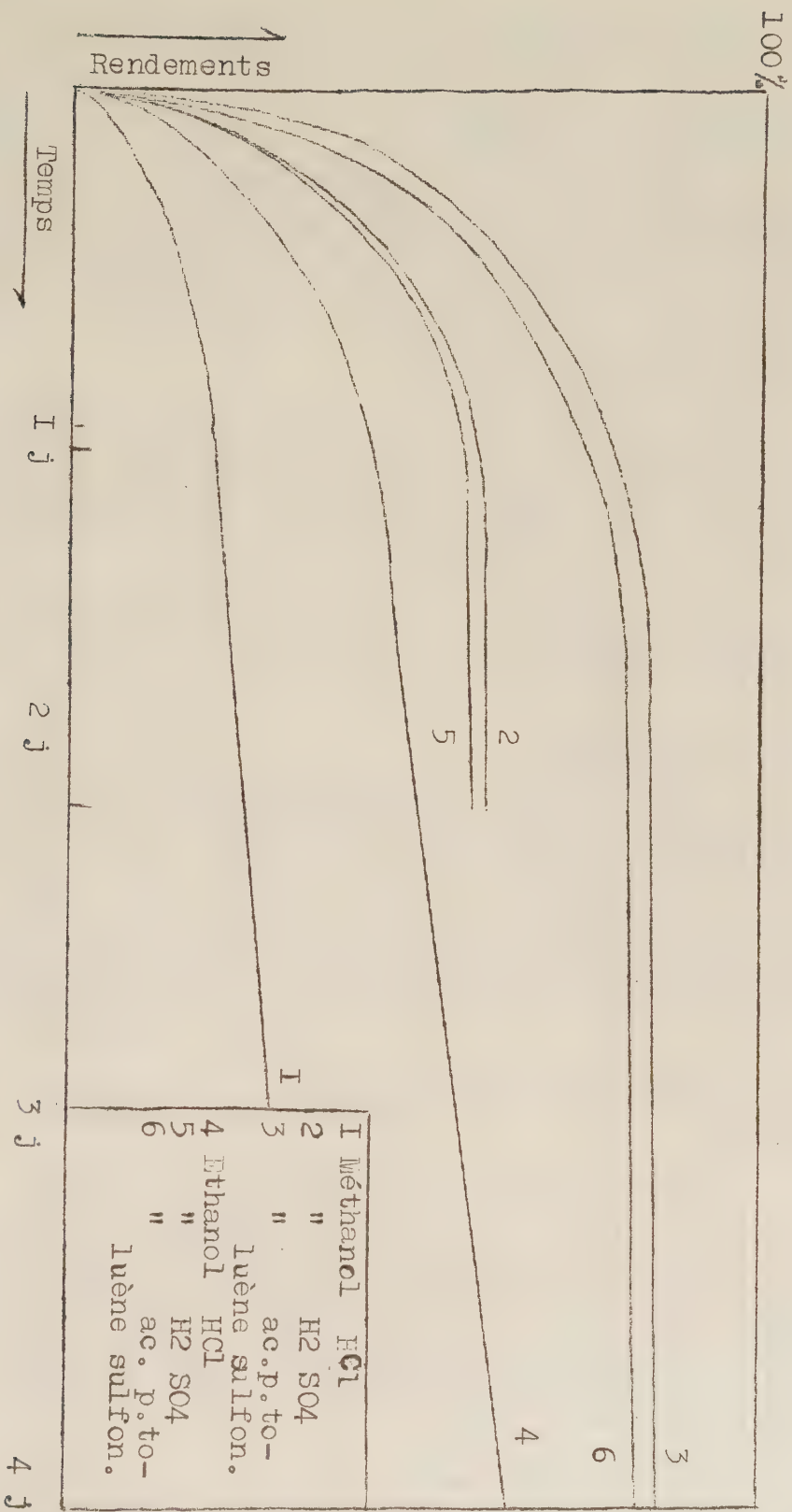


Figure 6

dans le milieu; aussi, avons-nous déterminé pour le catalyseur paraissant le plus intéressant sa concentration d'action maximum.

3) La concentration de l'alcool :

La présence d'humidité déterminant l'apparition de la saponification $\rightleftharpoons$ estérification limite la réaction d'alcoolyse. Il était donc nécessaire de travailler avec des alcools absolus et de déterminer l'influence du degré alcoolique sur la vitesse et la limite de la réaction.

4) Mise en contact des phases :

Dans les cas étudiés, l'alcoolyse se produit avec séparation de phases, la vitesse de réaction dépend donc de leur intimité, aussi l'agitation a-t-elle une action très notable sur l'amélioration du rendement en esters, compte tenu que la glycérine décante très facilement.

L'alcoolyse par l'emploi des alcools sous forme de vapeur améliore également très sensiblement le contact des phases.

5) Acidité des glycérides :

La plus grande partie des travaux effectués met en oeuvre des huiles neutres ou pratiquement neutres. Nous avons voulu néanmoins déterminer l'influence de l'acidité des huiles sur l'alcoolyse (estéro-alcoolyse). La réaction d'estérification produisant une certaine quantité d'eau, celle-ci diminue sensiblement le degré de l'alcool réactionnel, particulièrement dans le cas d'utilisation des quantités théoriques, ce qui tend à limiter la réaction d'alcoolyse.

1°) ACTION DES DIFFERENTS ACIDES SULFONIQUES EMPLOYES COMME CATALYSEURS :

Voulant préciser si le radical de l'acide sulfonique avait lui-même une influence importante sur l'action catalytique, nous avons choisi des acides sulfoniques à poids moléculaire différent qui nous ont donné les résultats suivants : (tableau IX - figure 7). L'alcoolyse étant réalisée sur l'huile de palme neutre (indice de saponification : 195, indice d'acide < 1) à 85°C par des quantités théoriques de méthanol renfermant les divers catalyseurs sulfoniques (solution 0,54 N).

L'acide naphthalène sulfonique semble prendre au début le pas sur les deux autres, mais au bout d'un temps

ETUDE DE DIFFERENTS CATALYSEURS
Solutions 0,54 Normales

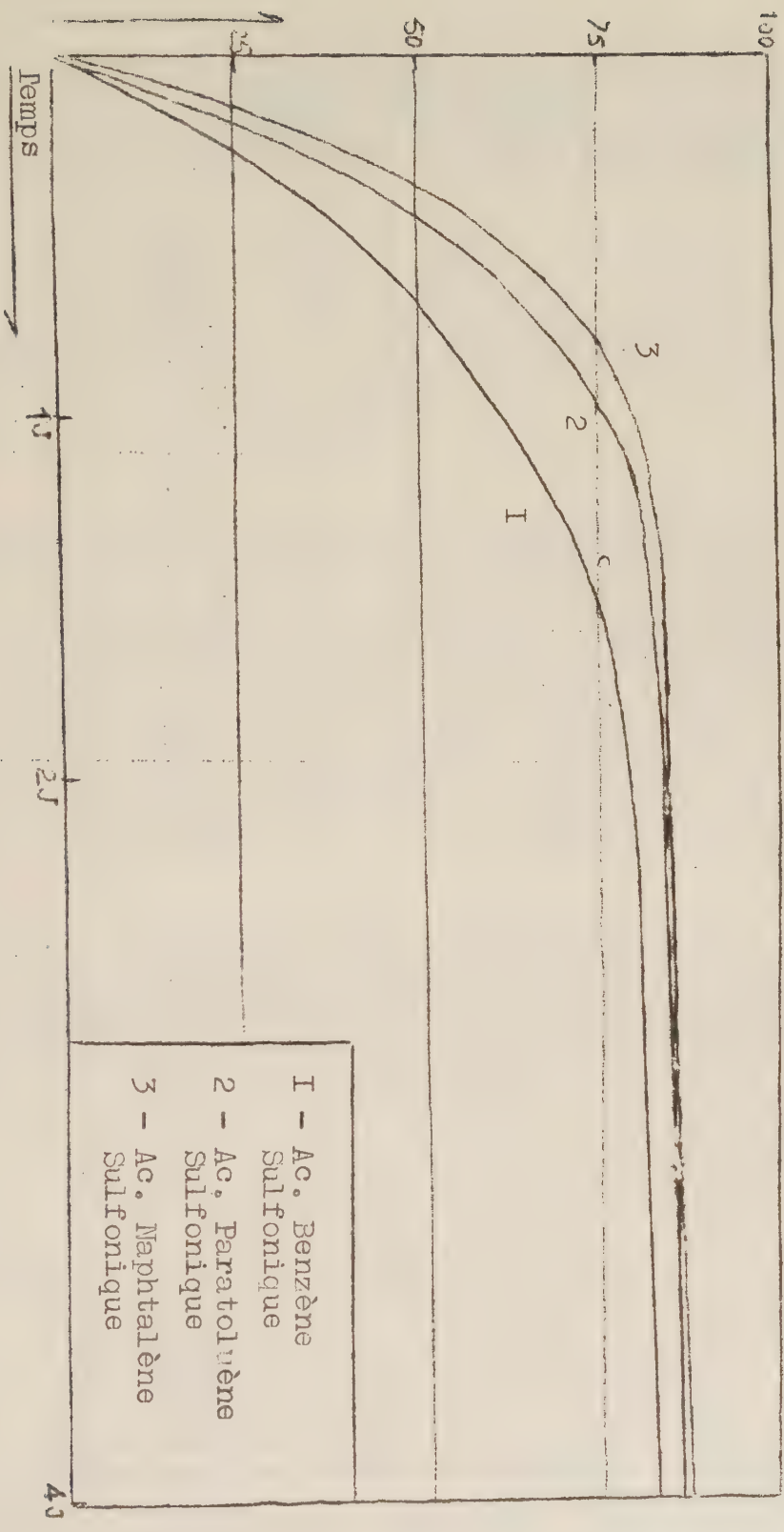


Figure 7

relativement court, les rendements sont équivalents entre les trois acides étudiés. Comme nous le voyons la structure du catalyseur ne semble pas modifier leur action catalytique.

Tableau 1X

Poids moléculaire	Durée de l'alcoolyse	% d'esters formés			
		1 j.	2 j.	3 j.	4 j.
I58	Acide benzène sulfonique  SO ₃ H	64	78	82	81
I72	Acide paratoluène sulfonique  SO ₃ H	78	84	84	82
210	Acide naphtalène sulfonique  -SO ₃ H	81	83	81	83

2°) CONCENTRATION EN CATALYSEUR :

Par diminution sensible des quantités de catalyseurs, nous avons constaté une modification appréciable du taux d'ester formé dans le cas d'essais similaires en température, en temps de chauffage et en proportions respectives des réactifs employés (glycérides et alcools).

Au-dessous d'un certain seuil le catalyseur est pratiquement sans action et les essais effectués sur l'huile de palme neutre (indice de saponification 195, indice d'acide < 1) avec des quantités théoriques d'alcool méthylique renfermant diverses proportions d'acide paratoluène sulfonique, laissent apparaître un abaissement très sensible des rendements en esters au fur et à mesure de la diminution de la concentration en catalyseur. Au-dessous de 4 % en poids du catalyseur par rapport à l'alcool, ce qui représente une solution 0,19 N d'acide sulfonique, on constate un abaissement rapide des rendements. Au-dessus de 4 % de catalyseur l'augmentation de sa concentration dans le milieu ne semble plus avoir d'influence sensible sur la vitesse de la réaction (tableau X.).

TABLEAU X

Quantité d'huile	Quantité d'alcool	% catalyseur / alcool	Normalité de l'alcool en P.T.S.	Agitation lente	Poids d'esters distillés	Rendt.
250 gr.	1 f.Q.T.	12 %	0,57 N	12 h.	185 gr.	74 %
250 gr.	1 f.Q.T.	4 %	0,19 N	12 h.	180 gr.	72 %
250 gr.	1 f.Q.T.	2 %	0,095 N	12 h.	110 gr.	44 %
250 gr.	1 f.Q.T.	1 %	0,0475 N	12 h.	12,5 gr.	5 %

3°) CONCENTRATION EN DEGRES ALCOOLIQUES .

L'influence du degré alcoolique a été déterminée par chauffage pendant 24 h. d'une huile de palme neutre avec du méthanol et de l'éthanol renfermant diverses quantités d'eau. La température de l'ensemble des essais est de 85° C. La quantité d'alcool est de deux fois la quantité théorique 0,54 N paratoluène sulfonique, de manière à se trouver toujours avec une quantité d'alcool absolu suffisante à la réaction équimoléculaire. (Tableau XI - figure 8).

Le rendement en esters diminue très rapidement avec le degré de l'alcool. Indépendamment du moindre excès d'alcool mis en oeuvre par rapport à la quantité théorique lors de l'emploi des alcools à titre inférieur, la présence d'eau influence très sensiblement la réaction. En effet, puisque pour des quantités théoriques d'alcools absolus, on a un rendement de 78 % après un contact de 24 h. dans le cas du méthanol et de 76 % dans le cas de l'éthanol.

TABLEAU XI

Méthanol			Ethanol		
% alcoolique	Poids H.P. neutre	% esters	% alcoolique	Poids H.P. neutre	% esters
70 %	15 gr.	24 %	70 %	15 gr.	27 %
80 %	15 gr.	42 %	80 %	15 gr.	41 %
90 %	15 gr.	58 %	90 %	15 gr.	60 %
100 %	15 gr.	83 %	100 %	15 gr.	84 %

INFLUENCE DU DEGRE ALCOOLIQUE SUR LE RENDEMENT EN ESTERS
24 LA QUANTITE THEORIQUE D'ALCOOL A 85° C.

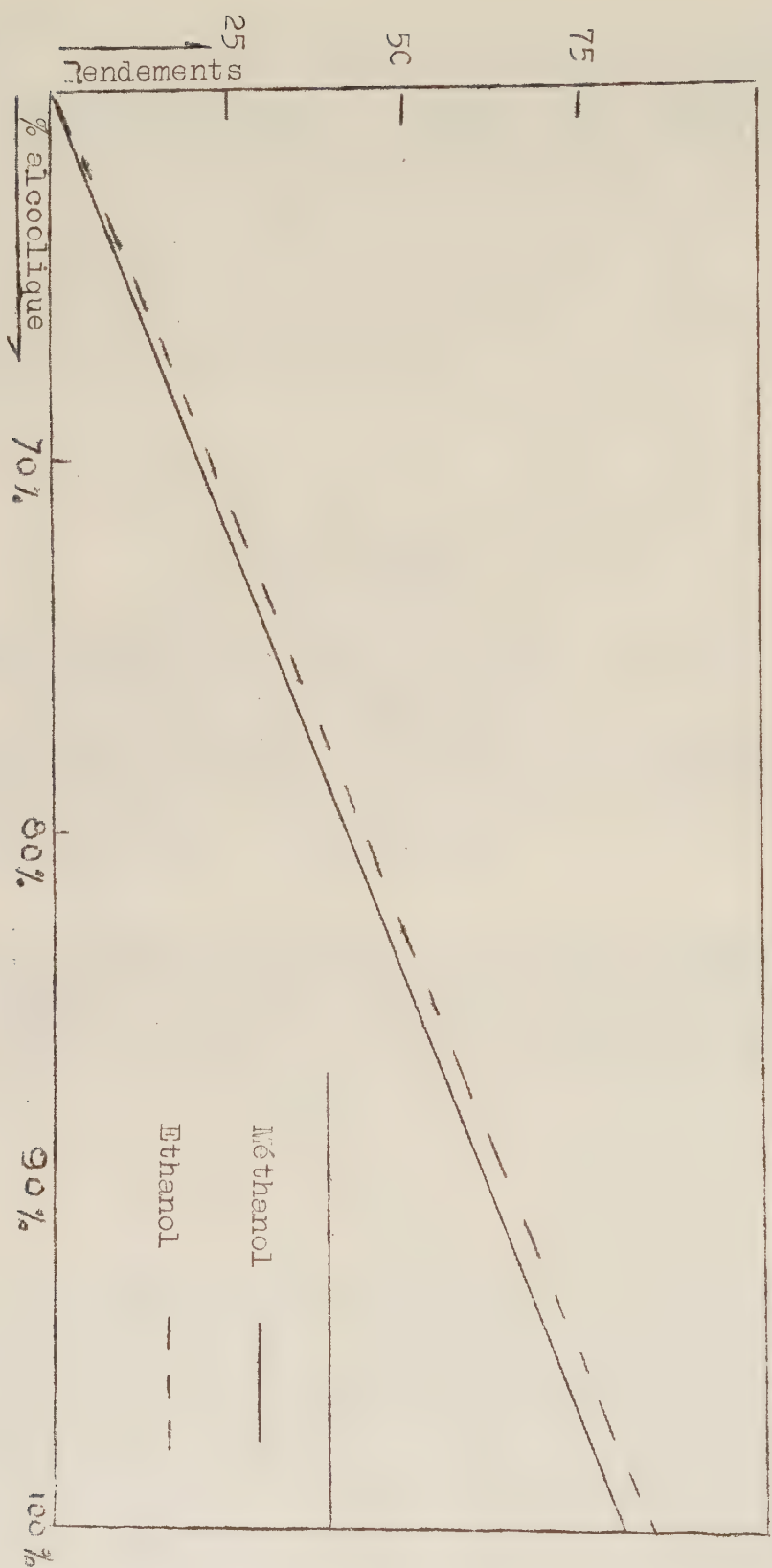


Figure 8

4°) MISE EN CONTACT DES PHASES

a) Influence de l'agitation.

Les glycérides étant peu solubles dans l'alcool, la séparation du milieu réactionnel en ses constituants est assez rapide. Les deux phases n'étant pas miscibles, les surfaces de contact sont très faibles entre les deux réactifs et la réaction est de ce fait plus lente. Une mise en contact intime des deux phases active l'alcoololyse. Les résultats sont venus confirmer de façon très nette la nécessité primordiale de la mise en contact des phases. L'influence de l'agitation se fait sentir particulièrement sur la vitesse de la réaction.

Nous avons placé des tubes scellés renfermant certaines quantités de glycérides et d'alcools (méthanol et éthanol 0,255 N paratoluènes sulfoniques), les uns dans une enceinte au repos à 85° C., les autres dans une enceinte à 85° C. agitée d'un mouvement de va-et-vient assez rapide.

On remarque que, pour des temps égaux de mise en contact, des différences appréciables apparaissent dans les quantités d'esters formés. Les différences constatées sont en faveur des opérations effectuées sous agitation. (Tableau XII).

TABLEAU XII

Indice d'acide de l'huile	Poids d'huile en gr.	Alcool employé	Quantité d'alcool par rapport à la théorie	Agitation	Temps de chauffage	I.A. après lavage	Rendement en esters
0,1	300	Méthanol	1 f. 1/4	sans	10 h.	nul	63 %
0,1	300	Méthanol	1 f. 1/4	lente	15 h.30	nul	80 %
0,1	300	Méthanol	1 f. 1/4	violente	10 h.	nul	85 %
0,1	300	Méthanol	1 f. 1/4	violente	13 h.	nul	90 %
0,1	300	Ethanol	1 f. 1/4	lente	15 h.30	nul	76 %
0,1	300	Ethanol	1 f. 1/4	violente	13 h.	nul	90 %

b) Alcoolyse par les alcools sous forme de vapeur.

Comme nous le verrons plus loin, par application de l'alcoolyse dans l'appareil déjà décrit (page 28 figure I), où il est introduit, dans le milieu réactionnel contenant le catalyseur, des vapeurs d'alcool, les rendements en esters obtenus sont excellents. Par ailleurs, la vitesse de réaction est considérablement augmentée malgré que l'on ne se trouve jamais en présence de quantités d'alcool supérieures aux quantités théoriques nécessaires à la réaction totale.

5°) INFLUENCE DE L'ACIDITE DES HUILES (ESTERO-ALCOOLYSE).

L'acidité des huiles mises en oeuvre diminue considérablement la vitesse de réaction surtout lorsque l'alcoolyse est réalisée avec des quantités théoriques d'alcool. Ceci est dû en partie à la libération de l'eau qui se fait au cours de l'estérification des acides gras ce qui abaisse sensiblement le degré de l'alcool et, de ce fait, diminue la vitesse de réaction.

Si nous examinons l'estérification d'un acide gras par des quantités moléculaires de méthanol, il est à remarquer que dans le cas d'un acide possédant un nombre de carbone de 18 pour 32 grammes de méthanol mis en réaction, il se libère 18 grammes d'eau, si l'on suppose la réaction complète. Cette quantité d'eau représente 56 % du poids de méthanol mis en oeuvre. Si nous nous trouvons dans le cas d'une estéro-alcoolyse d'une huile à 20 % d'acidité, le rendement en esters se trouvera diminué sensiblement, puisque, comme nous l'avons vu, celui-ci baisse très rapidement avec le degré alcoolique de l'alcool utilisé. Le rendement en esters subit un abaissement de 25 % pour une diminution de la concentration de l'alcool de 10 %.

Il est à noter que sur les essais systématiques effectués avec une huile de palme à 20 % d'acidité, les rendements en esters dûs à l'alcoolyse sont très inférieurs à ceux obtenus avec une huile neutre. Pour mettre en évidence les rendements en esters dûs aux deux réactions simultanées (estérification et alcoolyse), nous avons opéré de la manière suivante.

1) Mesure de l'estérification.

Le % d'esters formés par estérification est calculé à partir de la différence existant entre l'indice d'acide de l'huile avant estéro-alcoolyse et celui des esters bruts obtenus après lavage et séchage, opération nécessaire pour éliminer le catalyseur dont l'acidité pourrait fausser les résultats.

2) Mesure de l'alcoolyse.

Le % d'esters formés par alcoolyse est calculé à partir du poids du distillat obtenu par distillation des esters bruts diminués du % d'esters formés par estérification ainsi que du poids d'acides gras calculés d'après l'indice d'acide des esters distillés, les acides gras étant distillés en même temps que les esters.

Note.- Pour le calcul du poids d'acides gras, le poids moléculaire moyen est déterminé par l'indice de saponification de l'huile de départ.

a) Etude de l'estérification

Dans le but de déterminer si la réaction d'estéro-alcoolyse avait une allure similaire à celle de l'alcoolyse et de l'estérification, nous avons procédé à des essais d'estérification des acides oléique, palmitique et acides gras totaux de palme.

M. LOURY et M.T. MELLIER (105-106) ont étudié l'estérification par le méthanol et l'éthanol de quelques acides gras supérieurs à température ordinaire et comparé les cinétiques de réactions. Les essais ayant été réalisés à faible température et avec des quantités importantes d'alcools (deux à quinze fois la quantité théorique), nous avons repris cette étude à 85° C. sur des acides constituant la majeure partie des acides gras constitutifs de l'huile de palme, en opérant avec des quantités réduites d'alcools. Les caractéristiques des acides oléiques, palmitique et totaux de palme utilisés au cours de ces essais sont données dans le tableau XIII.

TABEAU XIII

ACIDES	Oléique	Palmitique	Totaux de palme
- Indice d'acide	199,5	217	216
- Indice de saponification	200	218	217
- Indice d'iode	89	0	54

Les alcools employés sont 0,54 N paratoluène sulfonique, le mode opératoire pour le dosage de l'estérification est le suivant : 2 grammes d'acides gras sont additionnés des quantités nécessaires d'alcool et introduits dans des tubes scellés, fermés à la flamme, puis placés dans une enceinte à température constante de 85° C. Après un temps déterminé, les tubes scellés sont ouverts et les esters contenant une partie des acides gras n'ayant pas réagi, sont lavés à l'eau distillée chaude puis séchés. Il est ensuite pris l'indice d'acide du mélange. De l'acidité déterminée, on calcule la quantité d'esters formés au cours de la réaction. Les essais effectués sur les acides oléique, palmitique et totaux de palme sont transcrits dans les tableaux XIV, XV et XVI.

TABLEAU XIV

ESTERIFICATION DE L'ACIDE OLEIQUE à 85° C.

Durée d'estérification	% esters formés					
	1 heure	3 heures	1 jour	2 jours	3 jours	4 jours
- méthanol						
1 f. Q.T.			54	69	74	75
2 f. Q.T.			81	91	91	91
4 f. Q.T.	97	98	100			
5 f. Q.T.	98	100				
- éthanol						
1 f. Q.T.			53	59	60	61
2 f. Q.T.			81	90	90	90
4 f. Q.T.	92	100				
5 f. Q.T.	97	100				

b) Etude de l'estéro-alcoolyse

La réaction d'estéro-alcoolyse d'une huile acide ne présente pas la même allure que celle des réactions d'alcoolyse ou d'estérification. Nous avons constaté,

- 1° - que l'huile acide s'estéro-alcoolyse beaucoup plus difficilement que ne s'alcoolyse une huile neutre ou que ne s'estérifie un acide gras.
- 2° - qu'il est pratiquement impossible, même en travaillant avec un gros excès d'alcool (4 à 5 fois la quantité théorique), d'obtenir des esters neutres. TABLEAU XVII, XVIII, figure 9 et 10.

TABLEAU XV

ESTERIFICATION DE L'ACIDE PALMITIQUE à 85° C.

Durée d'estérification	% d'esters formés					
	1 heure	3 heures	1 jour	2 jours	3 jours	4 jours
- méthanol						
1 f. Q.T.			55	61,5	73	74
2 f. Q.T.			77	92	92	92
4 f. Q.T.	100					
5 f. Q.T.	100					
- éthanol						
1 f. Q.T.			56	57,5	58	59
2 f. Q.T.			87	90	90	90
4 f. Q.T.	100					
5 f. Q.T.	100					

TABLEAU XVI

ESTERIFICATION DES ACIDES GRAS TOTAUX DE PALME à 85° C.

Durée d'estérification	% esters formés					
	1 heure	3 heures	1 jour	2 jours	3 jours	4 jours
- méthanol						
1 f. Q.T.			42	58	60	61
2 f. Q.T.			87	96	96	96
4 f. Q.T.	92	99	100			
5 f. Q.T.	93	100				
- éthanol						
1 f. Q.T.			48	61	61	61
2 f. Q.T.			87	91	91	91
4 f. Q.T.	86	95	100			
5 f. Q.T.	87	95	100			

Pour améliorer le rendement en esters, il est inutile d'augmenter la quantité d'alcool; on obtient de meilleurs résultats en effectuant l'estéro-alcoolyse en deux temps.

1er temps : la réaction est effectuée avec une fois la quantité théorique d'alcool pendant le temps nécessaire pour l'obtention d'un rendement en esters de 50 à 60 % (l'estérification est alors réalisée à 80 %).

deuxième temps : le mélange d'esters, acides gras, huile neutre, décanté du mélange glycérol, alcool et eau, puis séché est repris par une fois la quantité théorique d'alcool jusqu'à obtention d'un rendement théorique.

Suite à l'étude effectuée sur la simultanéité de l'alcoolyse et de l'estérification, nous avons tenu à nous rendre compte si la présence d'une acidité, parfois rencontrée dans les huiles industrielles, ne nous écartait pas des résultats obtenus précédemment en tubes scellés sous agitation. Les essais sont effectués sur 300 grammes de corps gras, soit sur des glycérides neutres, soit sur des corps gras possédant une acidité assez importante. L'huile de palme utilisée possède 10 % d'acidité, ou 0,1 %, l'éthanol renferme l'acide paratoluène sulfonique employé comme catalyseur (solution 0,255 N), la réaction est réalisée à 85° C., dans le bain de sable à agitation déjà décrit (page 27).

Les résultats de l'estéro-alcoolyse effectuée dans ces conditions laissent apparaître des rendements intéressants en esters mais ceux-ci sont légèrement inférieurs à ceux obtenus par alcoolyse dans les mêmes conditions de l'huile neutre. Tableau XIX. L'acidité de l'huile ne disparaît pas totalement ce qui confirme les résultats déjà obtenus.

TABLERAU XIX

I.A. de l'huile	Poids de l'huile en gr.	Alcool employé	Quantité par rapport à la théorie	nombre de ml.	Agitation	Temps	Poids d'esters formés	I.A.	Ren- demen
10	300	éthanol	1 f. 1/4	78,2	violente	15 h.	255	9	85 %
10	300	éthanol	2 f.	125	violente	13 h.	270	9	90 %
0,1	300	éthanol	1 f. 1/4	78,2	violente	13 h.	270	nul	90 %

ESTERO-ALCOOLYSE DE L'HUILE DE PALME à 20 % D'ACIDITE PAR LE
METHANOL PARATOLUENE SULFONIQUE à 85° C. EN TUBE SCHELLE.

Quantité d'alcool	Rendements	Temps de réaction			
		1 jour	2 jours	3 jours	4 jours
1 fois quantité théorique	global	25 %	39 %	53 %	56 %
	Départage des rendements	Estérif. Alcoololyse 16 %	Estérif. Alcoololyse 16 %	Estérif. Alcoololyse 15 %	Estérif. Alcoololyse 16 %
	Rend. propre à chaque réaction	11 %	29 %	75 %	80 %
2 fois quantité théorique	global	50 %	60 %	68 %	83 %
	Départage des rendements	Estérif. Alcoololyse 16 %	Estérif. Alcoololyse 18,5 %	Estérif. Alcoololyse 18 %	Estérif. Alcoololyse 17,7 %
	Rend. propre à chaque réaction	42 %	52 %	90 %	88 %
4 fois Quantité théorique	global	78 %	85 %	91 %	95 %
	Départage des rendements	Estérif. Alcoololyse 14 %	Estérif. Alcoololyse 15 %	Estérif. Alcoololyse 16 %	Estérif. Alcoololyse 17,7 %
	Rend. propre à chaque réaction	70 %	75 %	80 %	88 %
5 fois quantité théorique	global	91 %	94,6 %	94 %	95 %
	Départage des rendements	Estérif. Alcoololyse 12 %	Estérif. Alcoololyse 15,6 %	Estérif. Alcoololyse 17 %	Estérif. Alcoololyse 17,8 %
	Rend. propre à chaque réaction	60 %	78 %	85 %	89 %

ESTERO-ALCOOLYSE DE L'HUILE DE PALME à 20 % d'ACIDITE PAR
L'ETHANOL PARATOLUENE SULFONIQUE à 85° C. EN TUBE SCHELLE.

Quantité d'alcool	Rendements	1 jour	2 jours	3 jours	4 jours
1 fois	global	46 %	58 %	65 %	66 %
Quantité théorique	Départage des rendements	Estérif. Alcoololyse	Estérif. Alcoololyse	Estérif. Alcoololyse	Estérif. Alcoololyse
	Rend. propre à chaque réaction	11 % 35 %	15 % 43 %	15 % 50 %	15 % 51 %
		55 % 43 %	75 % 53 %	75 % 62 %	75 % 63 %
2 fois	global	72 %	80 %	87,5 %	91,6 %
Quantité théorique	Départage des rendements	Estérif. Alcoololyse	Estérif. Alcoololyse	Estérif. Alcoololyse	Estérif. Alcoololyse
	Rend. propre à chaque réaction	13 % 59 %	16 % 64 %	17 % 70,5 %	17 % 74,6 %
		35 % 73 %	80 % 80 %	85 % 88 %	85 % 93 %
4 fois	global	83 %	88 %	91 %	94 %
Quantité théorique	Départage des rendements	Estérif. Alcoololyse	Estérif. Alcoololyse	Estérif. Alcoololyse	Estérif. Alcoololyse
	Rend. propre à chaque réaction	12 % 71 %	16,5 % 71,5 %	17 % 74 %	17 % 77 %
		60 % 88 %	82 % 89 %	85 % 92 %	85 % 96 %
5 fois	global	88 %	94 %	95,5 %	95,5 %
Quantité théorique	Départage des rendements	Estérif. Alcoololyse	Estérif. Alcoololyse	Estérif. Alcoololyse	Estérif. Alcoololyse
	Rend. propre à chaque réaction	11 % 77 %	17 % 77 %	18,5 % 77 %	18,5 % 77 %
		55 % 96 %	85 % 96 %	92 % 96 %	92 % 96 %

ALCOOLYSE dans
estéro alcoolyse
de
l'HUILE
de
PALME
à 20 %
l'acidité

Méthanol 0,54 N. acide paratoluène
sulfonique à 85° C.

- 55

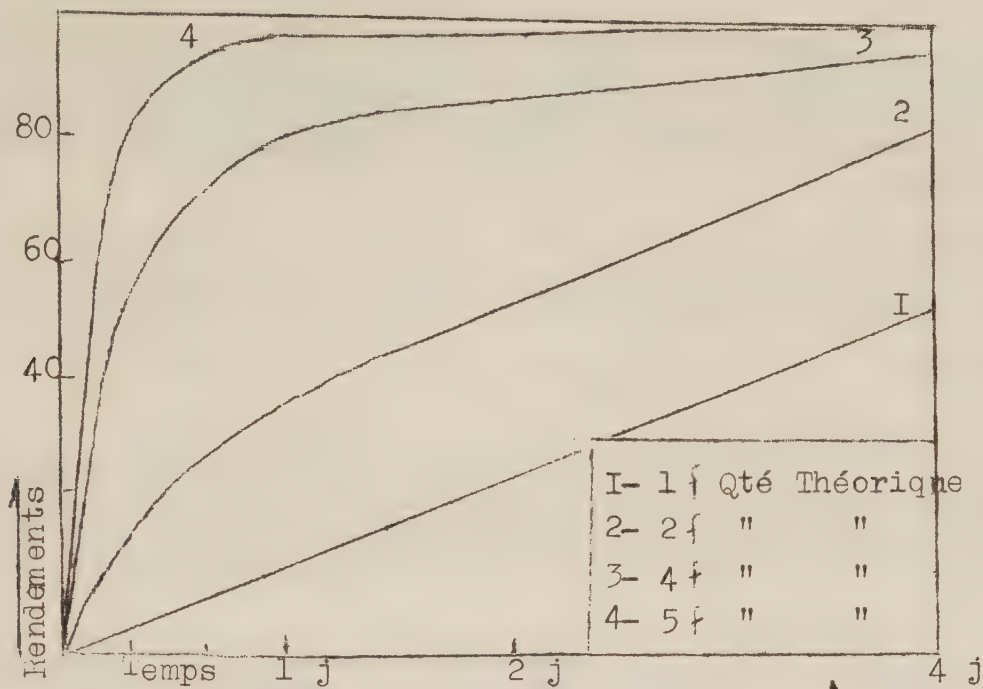


Figure 9

Ethanol 0,54 N. acide paratoluène sulfonique à 85° C.

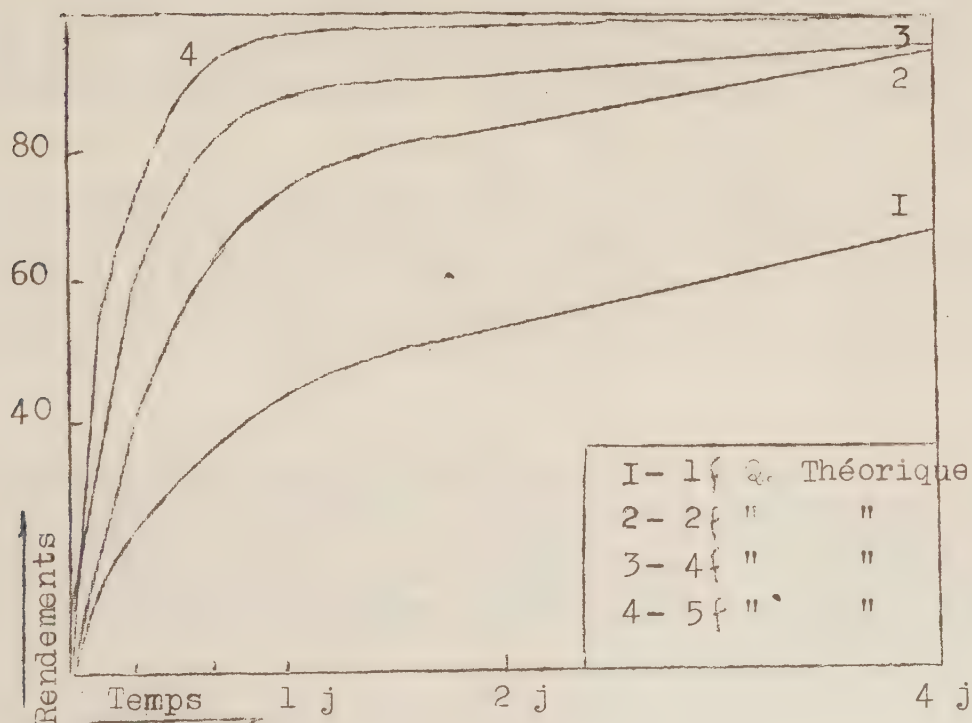
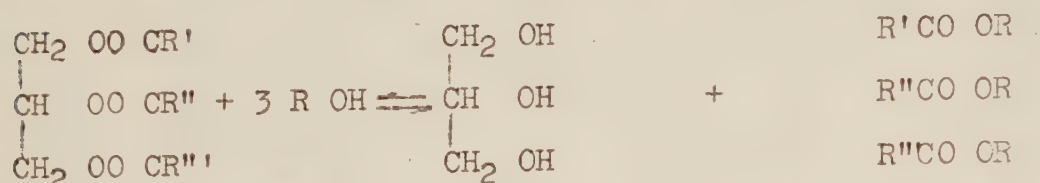


Figure 10

D - ALCOOLYSE AVEC DES QUANTITES REDUITES D'ALCOOLS

De manière à avoir un aperçu exact de l'alcoolyse des glycérides par des alcools à faible poids moléculaire, nous avons réduit les quantités d'alcool normalement employées, en les abaissant jusqu'à la quantité théorique nécessaire à la réaction.



Ces essais systématiques ont été effectués avec différents catalyseurs acides, principalement avec les acides chlorhydriques et paratoluènes sulfoniques. Ce dernier s'était révélé un excellent catalyseur lors de nos premiers essais.

Pour éviter de douter des résultats obtenus et risquer d'imputer, à d'autres facteurs que ceux de l'action catalytique et des quantités de réactifs mis en présence, les variations de rendement en esters, nous avons effectué ces essais sans agitation dans une ambiance à 85° C. L'agitation pouvait par exemple faire varier dans des proportions importantes les rendements en esters suivant qu'elle aurait été plus ou moins rapide.

Note. - L'acide sulfurique étudié comme catalyseur d'alcoolyse par CHAVANNE (32) que nous avons voulu adopter antérieurement n'a pas été retenu, tant en raison de la formation d'éthéroxyde que de résidus goudronneux dans la partie inférieure des tubes scellés. Son action catalytique s'avérait pourtant supérieure à celle de l'acide chlorhydrique.

Les essais ont été effectués sur 15 grammes d'huile de palme neutre placés en tubes scellés et auxquels on a ajouté différentes quantités d'éthanol ou de méthanol 0,54 N en catalyseur, suivant des proportions déterminées par l'indice de saponification de l'huile de départ. Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux XX, XXI, figures II - I2 - I3 et I4.

On constate que dans tous les cas, l'excès d'alcool favorise la réaction ; par exemple, au bout d'un jour, l'alcoolyse de l'huile de palme neutre avec une fois la quantité théorique de méthanol chlorhydrique ne donne que 21 % de rendement en esters, alors qu'avec 7 fois la quantité théorique le rendement est de 81 %.

Du point de vue de l'action catalytique, on constate qu'à 85° C. l'acide paratoluène sulfonique se révèle de beaucoup meilleur catalyseur que l'acide chlorhydrique quel que soit l'alcool employé. Par exemple, dans le cas de l'alcoolyse de l'huile de palme neutre par la quantité théorique de méthanol après un jour de chauffage, nous avons obtenu un rendement en esters de 21 %, en présence d'acide chlorhydrique et de 78 % en présence d'acide paratoluène sulfonique.

Avec les résultats que nous avons obtenus lors des essais effectués, nous avons les données nous permettant d'aborder l'étude de la cinétique d'alcoolyse sur les glycérides purs par le méthanol et l'éthanol.

C'est d'après ces données, qui nous fixent les limites approximatives des variables pouvant jouer un rôle assez important dans l'alcoolyse, que nous avons déterminé les conditions opératoires nous permettant de poursuivre plus avant les essais que nous nous sommes proposés.

TABLEAU XX ALCOOLYSE DE L'HUILE DE PALME à 85° C. EN PRÉSENCE D'H Cl.

	Durée de l'alcoolyse	% esters formés						
		3 h.	8 h.	15 h.	1 j.	2 j.	3 j.	4 j.
METHANOL	- 1 f. Q.T.				21	27	30	31
	- 1,4 f. Q.T.				27	44	50	52
	- 2,8 f. Q.T.		22		52	62	65	
	- 5,6 f. Q.T.		27	46	55	76		
	- 7 f. Q.T.	10	32	65	81			
ETHANOL	- 1 f. Q.T.				44	54	62	66
	- 2 f. Q.T.		36		77	84	85	
	- 4 f. Q.T.		40	66	80	86		
	- 5 f. Q.T.	11	60	92	95			

Méthanol 0,54 N. acide chlorhydrique à 85° C.

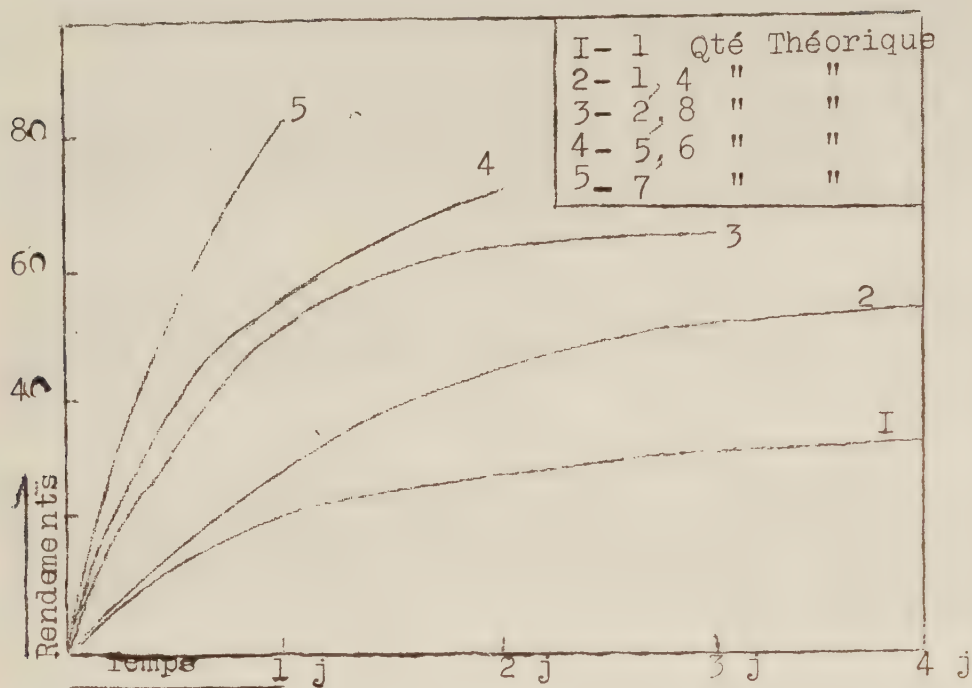


Figure II

Ethanol 0,54 N. acide chlorhydrique à 85° C.

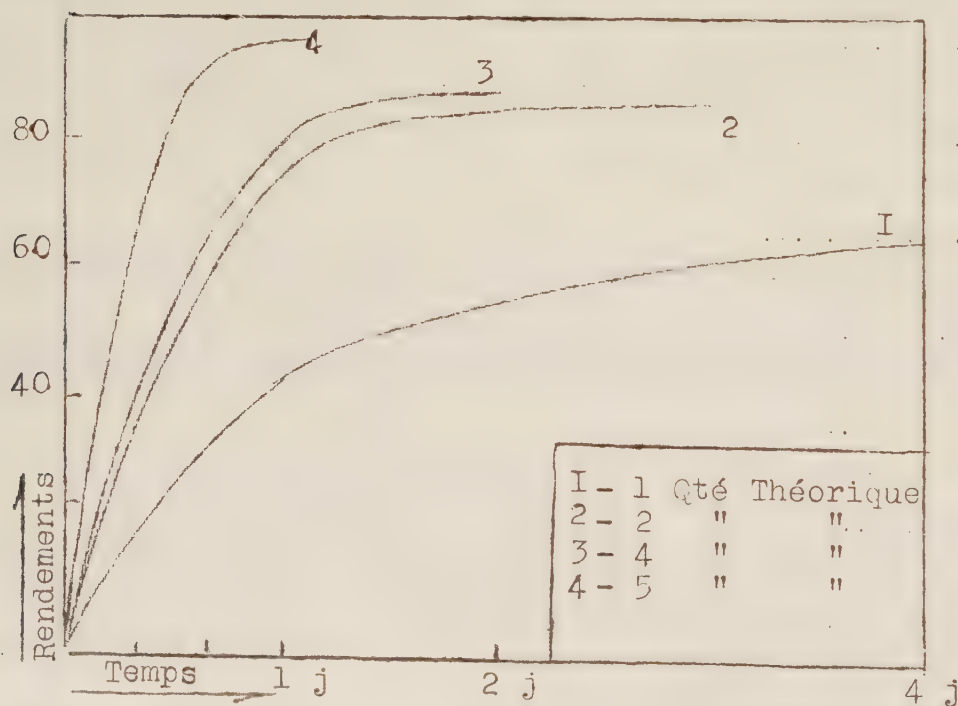


Figure I2

TABEAU XXI

ALCOOLYSE DE L'HUILE DE PALME à 85° C. EN PRESENCE d'ACIDE P.T.S.

	Durée de l'alcoolyse	% esters formés						
		3 h.	8 h.	16 h.	1 j.	2 j.	3 j.	4 j.
METHANOL	- 1 f. Q.T.				78	84	84	83
	- 1,4 f. Q.T.				84	84	82	84
	- 2,8 f. Q.T.		36		89	92	97	
	- 5,6 f. Q.T.		58	88	94	96		
	- 7 f. Q.T.	46	80	92	95			
ETHANOL	- 1 f. Q.T.				76	82	80	82
	- 2 f. Q.T.		28		83	93	98	
	- 4 f. Q.T.		47	81	94	95		
	- 5 f. Q.T.	16	74	83	85			

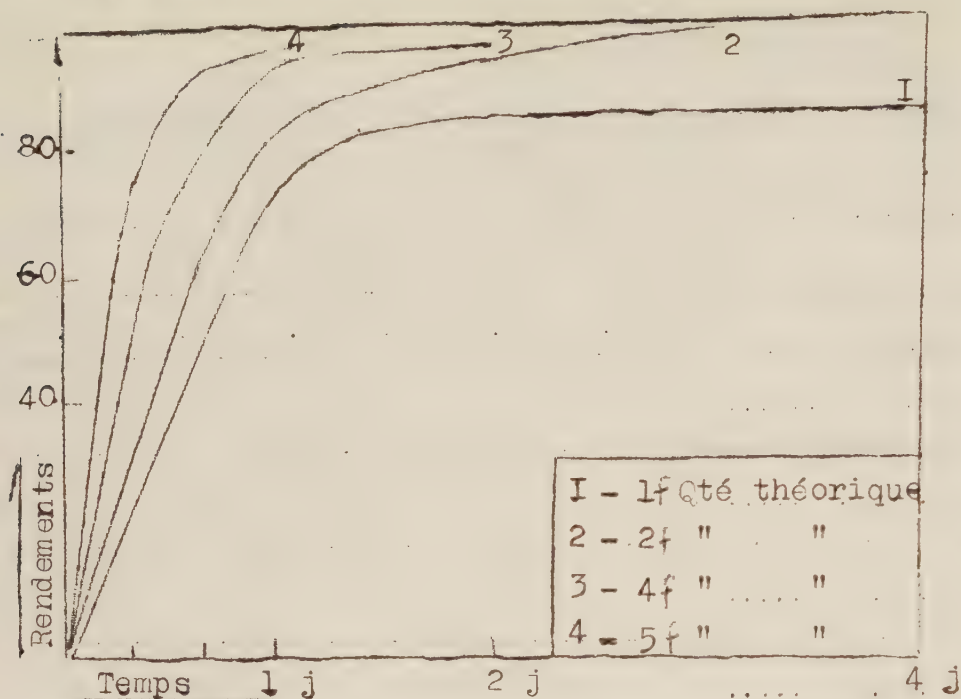


Figure I3

Méthanol 0,54 N. acide paratoluène sulfonique à 85° C.

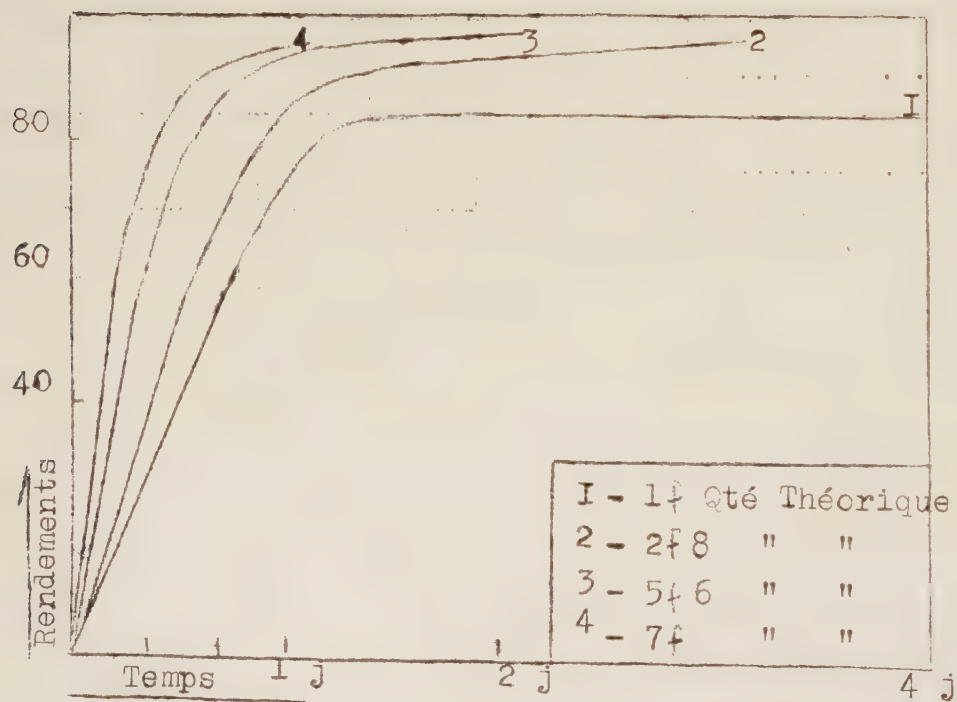


Figure I4

CHAPITRE III

CINETIQUE DE L'ALCOOLYSE DES TRIGLYCERIDES HOMOGENES

D'après la théorie cinétique, en milieu homogène, la vitesse d'une réaction bimoléculaire est proportionnelle au produit des concentrations des corps en présence. La combinaison des molécules étant proportionnelle au nombre des chocs, lorsque l'on double le nombre des molécules d'un des corps en présence, on double le nombre des rencontres. La vitesse de réaction, ayant un rapport direct avec les concentrations, est par suite proportionnelle à leur produit. D'après cette théorie, il est tiré la relation suivante :

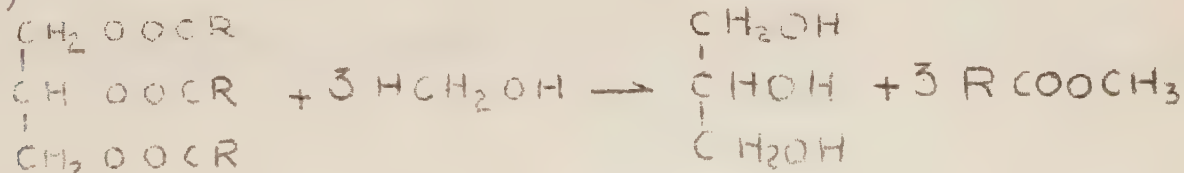
$$V = C_A \cdot C_B \cdot K$$

K étant la constante d'équilibre de la réaction,

C_A et C_B les concentrations respectives des corps réagissants.

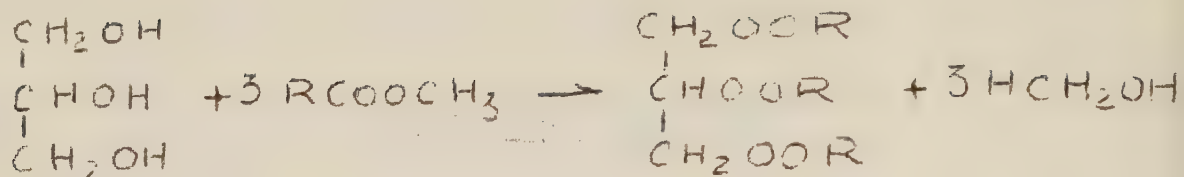
Si l'on examine, les réactions d'alcoolyse par le méthanol et l'éthanol, des corps gras en milieu homogène, il se produit au sein de la masse réactionnelle deux réactions simultanées, la méthanolyse ou l'éthanololyse (I) et la glycérolyse (II).

(I)



.../

(II)



Lorsqu'il se transforme dans un temps donné autant de molécules de corps gras en esters d'alcool à bas poids moléculaire et le triple de molécules d'esters en glycéride, la réaction se trouve en état d'équilibre.

Le système est apparemment en repos mais peut être modifié par un des facteurs d'équilibre, par exemple la modification de la concentration d'un des corps en présence (démixion du glycérol), phénomène qui se produit normalement dans la méthanolyse et l'éthanolyse des corps gras à poids moléculaire élevé, ce qui a pour effet de reculer la limite de la réaction et permet l'obtention de rendements en esters plus importants.

Puisque la vitesse de la réaction est proportionnelle au produit des masses actives en présence, dans le cas de l'alcoololyse si l'on exprime les concentrations en molécules grammes, on a :

$$V = C_{\text{gly.}} \cdot C_{\text{alcool}} \cdot K$$

$$V' = C_{\text{esters}} \cdot C_{\text{glycérol}} \cdot K'$$

V étant la vitesse de méthanolyse ou d'éthanolyse,
V' celle de glycérolyse.

$$\begin{array}{l} C_{\text{glycéride}} \\ C_{\text{alcool}} \\ C_{\text{esters}} \\ C_{\text{glycérol}} \end{array} \left(\begin{array}{l}) \\) \\) \\) \end{array} \right. \text{ les concentrations des corps en présence}$$

K la constante d'équilibre de l'éthanolyse ou de la méthanolyse.

K' la constante d'équilibre de la glycérolyse.

.../

Lorsque l'on se trouve à l'état d'équilibre, les vitesses V et V' sont identiques et de ce fait,

$$C_{\text{glycérider}} \cdot C_{\text{alcool}} \cdot K = C_{\text{esters}} \cdot C_{\text{glycérol}} \cdot K'$$

d'où
$$K = \frac{K'}{K} = \frac{C_{\text{esters}} \cdot C_{\text{glycérol}}}{C_{\text{glycérider}} \cdot C_{\text{Alcool}}}$$

étant la constante d'équilibre de l'alcoolyse en milieu homogène, son calcul est simple lorsque l'on connaît les concentrations respectives des réactifs en présence, surtout si l'on se trouve devant les quantités équimoléculaires.

Puisqu'il faut trois molécules d'alcool pour une molécule de glycérider pour que la réaction d'alcoolyse soit complète, si x molécule gramme est la quantité d'esters formés à l'équilibre, nous aurons $\frac{x}{3}$ molécule gramme de glycérider

transformé, x molécule gramme d'alcool ayant réagi et $\frac{x}{3}$ molécule gramme de glycérol formé, d'où :

$$K = \frac{x \cdot \frac{x}{3}}{(1 - \frac{x}{3}) (3 - x)}$$

Nous avons étudié la cinétique d'alcoolyse de quelques glycérider homogènes d'acides gras purs le plus souvent rencontrés comme constituants majeurs de nombreux corps gras naturels. Il était intéressant de déterminer également au cours de cette étude la constante d'équilibre de la réaction.

Mais dans les conditions opératoires décrites antérieurement, il ne pouvait être question d'un équilibre semblable à celui obtenu par PRUDIE et MARSHALL (4) dans la réaction des esters acétiques sur les alcools. N'étant pas en milieu homogène, le glycérol formé au cours de la réaction est insoluble dans le reste du milieu réactionnel, la démixion du glycérol se fait au profit de la formation en esters.

Les cinétiques d'alcoolyse et les constantes d'équilibre ont été déterminées sur plusieurs triglycérides homogènes purs préparés à partir d'acides gras préalablement extraits des graisses naturelles.

A.- PREPARATION DES ACIDES GRAS PURS

I - ACIDES PALMITIQUE ET OLEIQUE

Les acides palmitique et oléique sont préparés à partir de l'huile de palme. La composition de l'huile de palme varie avec son origine, mais les proportions d'acides gras saturés qu'elle contient restent toujours importantes (40 à 50 %). Ces acides gras sont combinés avec le glycérol, soit à l'état de triglycérides mixtes, soit à l'état de triglycérides homogènes. La séparation des glycérides mixtes de ceux constitués par le même acide gras étant relativement difficile, nous avons préféré extraire les acides gras contenus dans cette huile et les purifier de manière à préparer ultérieurement les triglycérides homogènes.

Nous transformons par méthanolyse en milieu acide (acide paratoluène sulfonique employé comme catalyseur : 2 % par rapport au méthanol), l'huile de palme de manière à obtenir les esters méthyliques totaux. Après obtention les esters méthyliques sont purifiés par distillation puis mis en repos à la température ambiante. On observe assez rapidement la formation d'une cristallisation des esters saturés, en leur sein.

Si l'on poursuit l'abaissement lent de la température jusqu'à 10° C., la masse devient relativement ferme et facilement pressable.

a) Préparation de l'acide palmitique

La masse des esters pressés après cristallisation nous a donné au premier pressage des gâteaux dont les indices d'iode varient entre 8 et 10 et possédant des indices de saponification voisins de 200 (voir chapitre 5). La masse cristalline obtenue représente 30 % du poids des esters pressés. Les gâteaux sont des mélanges, en diverses proportions, d'esters méthyliques, d'acides oléique, stéarique et principalement palmitique.

De manière à obtenir du palmitate de méthyle pur, il est opéré une distillation fractionnée sous vide de la masse

solide obtenue. Cette distillation est opérée dans l'appareil mis au point par LONGENECKER (107) (fig. 15), ce qui a permis d'obtenir du palmitate de méthyle possédant un indice de réfraction à 40° C. de 1,4332 (TABLEAU XXII). Le palmitate de méthyle pur représente 73 % du poids des gâteaux obtenus lors du pressage des esters méthyliques totaux de palme.

TABLEAU XXII

DISTILLATION DES ESTERS METHYLIQUES PRESSES DE PALME

Temps	Température ballon TH. 1	Température chemise TH. 2	P.E. N° des TH. 3 ballons	N ^D 40	Poids	Rende- ment
0 h.	180	146	107 1	1,4362	4 gr.	2,6 %
0 h. 38	172	146	117,5)	1,4332	17 gr.5	73 %
0 h. 47	173	146	117,5)			
1 h. 05	171	146,5	115)			
1 h. 40	170	146	115)			
2 h. 10	175	148	116)			
2 h. 40	177	149	117)			
2 h. 55	180	150	120)	1,4332	91 gr.8	8,3 %
4 h. 50	176	153	120)			
6 h. 20	177	152	116)			
6 h. 55	180	152	117)			
7 h.	185	154	120 4	1,4423	12 gr.5	8,3 %
			Reste dans le ballon		24 gr.2	16 %

APPAREIL UTILISE
POUR LA DISTILLATION
des
ESTERS METHYLIQUES DE PALME

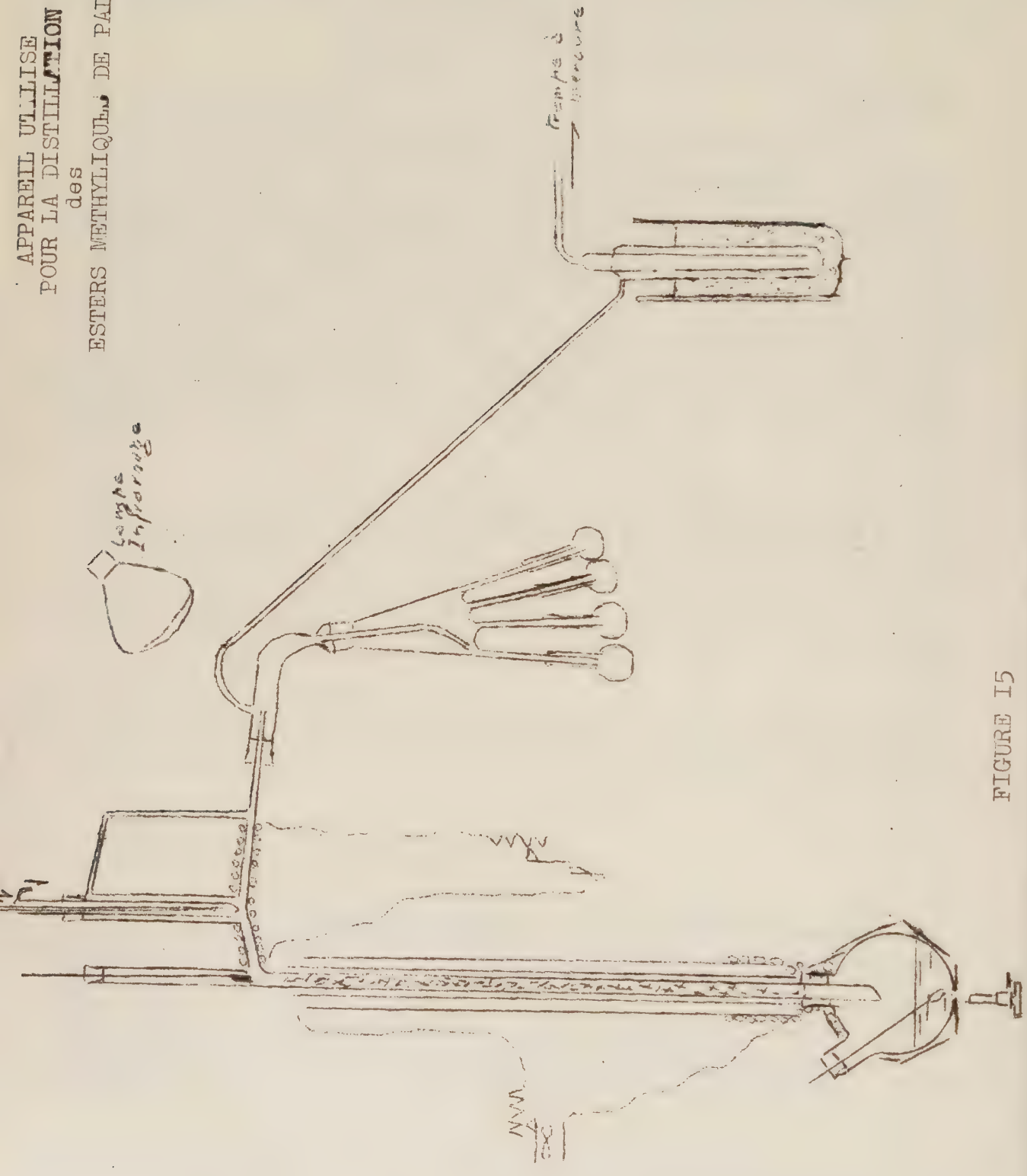


FIGURE 15

Après distillation, les esters sont saponifiés par la potasse alcoolique diluée, puis les savons décomposés par l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi de l'acide palmitique qui est distillé sous vide et dont les caractéristiques sont données dans le tableau XXIII. Le rendement en acide pur par rapport à l'huile de palme mise en oeuvre est de : 13,8 %.

TABLEAU XXIII

CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE PALMITIQUE

	Obtenues	Théoriques
- Indice d'iode	0	0
- Indice de saponification	218	218,8
- Indice d'acide	217	218,8
- Point de fusion	60-61° C.	61,9-62,6 (+)
- ND70	1,4303	

(+) Point solidification - point de fusion (108).

b) préparation de l'acide oléique

La partie liquide extraite lors du pressage des esters totaux de palme peut être recristallisée et pressée à nouveau à une température plus basse.

Les pressages et recristallisations successifs de la partie liquide donnent une augmentation de l'indice d'iode du filtrat qui, indépendamment de sa concentration en esters insaturés, voit augmenter sa concentration en insaponifiables, principalement constitués par du carotène. Ce phénomène est particulièrement visible lorsque l'on effectue le pressage des esters bruts de palme provenant d'une méthanolyse alcaline à froid qui présente l'avantage de ne pas altérer les insaponifiables. Après plusieurs pressages, on obtient un indice d'iode du filtrat de 91 (voir Chapitre V). L'ester obtenu est ensuite purifié par la méthode de SWERN, KINGHT & FINDLEY (procédé 1) (109).

Avant les recristallisations successives, le filtrat est fractionné sous vide (Tableau XXIV). Le coeur de distillation contient presque exclusivement des composés en C. 18, il est ensuite soumis aux cristallisations fractionnées (fig. 16).

Le coeur de distillation passe entre 170 et 174° C. sous 3 mm de mercure. Il est dissous dans l'acétone à raison de 10 ml. d'acétone distillé par gramme d'ester. La solution obtenue

est soumise à des recristallisations fractionnées à basse température pour séparer les esters saturés (stéarique - 37° C.) et les non saturés indésirables (linoléique - 60° C.). L'abaissement de température est effectué par addition de neige carbonique dans la solution acétonique d'esters.

TABEAU XXIV

DISTILLATION DES FILTRATS (PRESSAGE DES ESTERS TOTAUX DE PALME)

Numéros des ballons	N ^o 50
- Fract. de tête N ^o 1	I,4345
N ^o 2	I,4380
(N ^o 3	I,4400
Coeur)	
(N ^o 4	I,4412
N ^o 5	I,4450
- Fract. de tête N ^o 1	I,4328
(N ^o 2	I,4400
Coeur)	
(N ^o 3	I,4420

Le mélange est placé dans un vase de DEWAR de deux litres, bouché par un liège. L'introduction de la neige carbonique se fait très lentement, d'une part pour obtenir une bonne cristallisation en n'abaissant pas la température du milieu trop rapidement et d'autre part, pour éviter un débordement de l'appareil. Le vase de DEWAR utilisé renferme un tube d'aspiration placé à sa partie basse de manière à pouvoir filtrer la totalité de la masse par simple dépression dans le tube de filtration. Après l'abaissement de température du milieu jusqu'à - 37° C., le liquide est aspiré puis le résidu pâteux restant dans le vase est éliminé. Le filtrat obtenu est placé à nouveau de manière à effectuer une seconde filtration à - 60° C. la pâte résiduelle est laissée ensuite à réchauffer jusqu'à - 37° C. avant d'opérer une dernière filtration. La solution acétonique récupérée est distillée à température ordinaire de manière à éliminer le solvant, les esters sont ensuite saponifiés, les savons décomposés par l'acide chlorhydrique. Après une nouvelle distillation des acides gras sous 5 mm de mercure à 210° C. le distillat présente les caractéristiques suivantes : Tableau XXV
.../

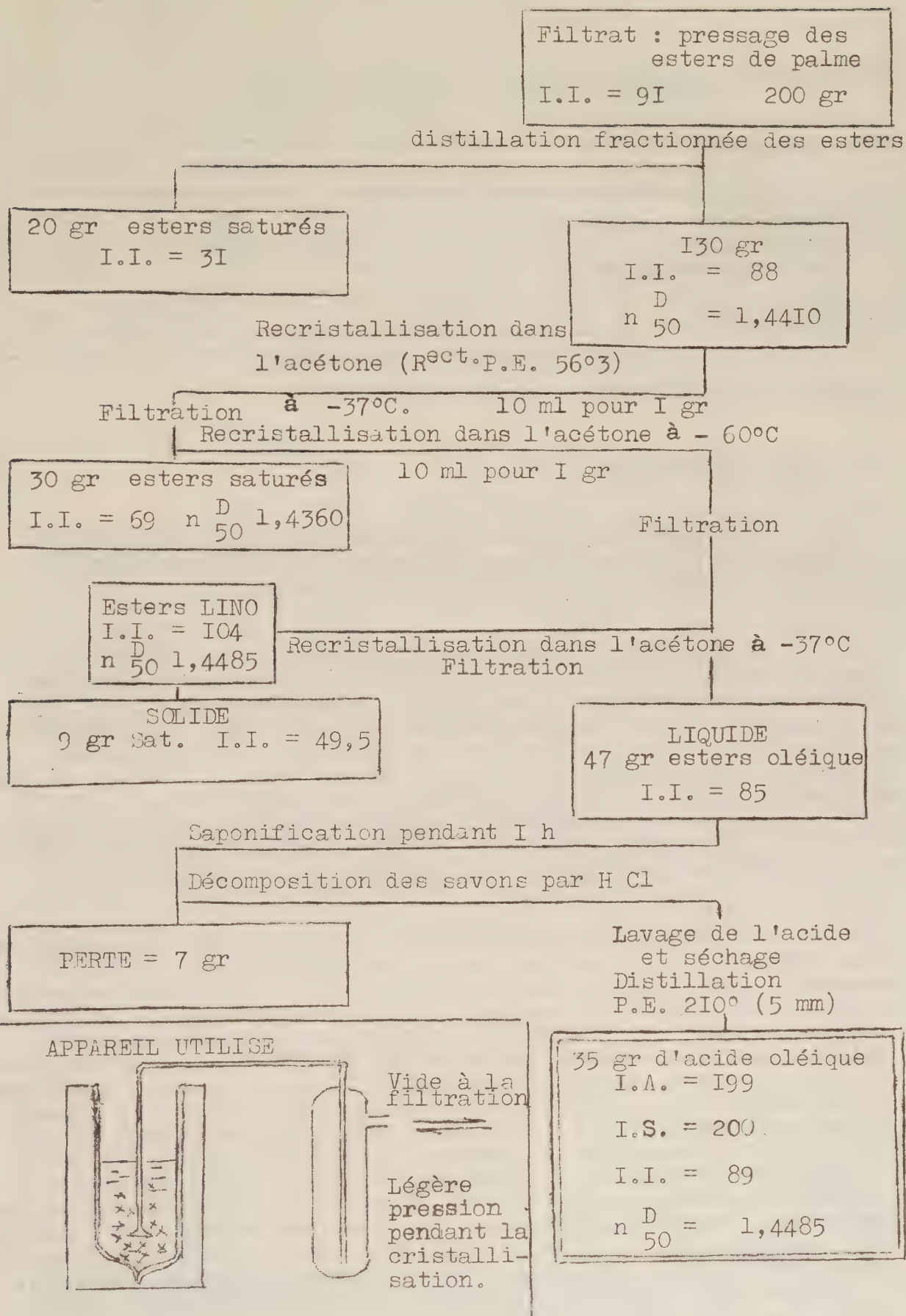


Figure I6

TABEAU XXV

CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE OLEIQUE

	Obtenues	Théoriques
- Indice d'iode	89	89,87
- Indice d'acide	199,5	198,63
- Indice de saponification	200	198,63
- n_{D50}^D	1,4485	
- Point de fusion	13/14°C	(+)12,3/13,4

(+) Point de solidification - Point de fusion (108)

II - ACIDE STEARIQUE

L'acide stéarique pur du commerce est recristallisé plusieurs fois dans l'alcool éthylique dilué de manière à séparer les acides non saturés encore présents.

Pour ce, par chauffage, on prépare une solution d'acide stéarique dans l'alcool, cette solution est laissée refroidir ce qui provoque la cristallisation des acides gras saturés tandis que les non saturés restent solubles à température ambiante. On effectue plusieurs cristallisations successives, l'opération est recommencée jusqu'à ce que l'indice d'iode du gâteau soit nul. Il est employé un litre et demi d'alcool à 90° C. pour 500 grammes d'acide stéarique. Le rendement de l'opération est de 75 %, l'indice d'iode de l'acide stéarique au départ était de 22, après la première cristallisation, il est tombé à 3,3.

Le gâteau de la dernière filtration est transformé en ester méthylique, par action de l'alcool méthylique absolu en présence d'acide paratoluène sulfonique (2 %). Lorsque l'estérification est totale, on mesure la fin de réaction par la disparition de l'acidité du milieu, les esters sont débarassés de l'acidité très faible encore présente due au catalyseur, par agitation avec une eau légèrement alcaline. Ils sont ensuite lavés jusqu'à neutralité au méthyle orange par de l'eau distillée chaude. Les esters sont séchés et distillés dans l'appareil déjà décrit (fig. 15). On recueille la partie distillée entre 169 & 170° C. L'indice de réfraction du cœur de distillation à 40° est de 1,4360. Les esters distillés sont saponifiés et les savons décomposés par l'acide chlorhydrique. L'acide gras obtenu est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau distillée chaude (75-80° C.) jusqu'à neutralité des eaux de lavage. L'acide gras est séché lentement à la flamme puis distillé sous vide. Ses caractéristiques sont données dans le Tableau XXVI.

TABLEAU XXVI

CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE STEARIQUE.

	Obtenues	Théoriques
- Indice d'iode	0	0
- Indice d'acide	198	197,22
- Indice de saponification	198	197,22
- N_D^{70}	1,4332	
- Point de fusion	68° C	(+) 68,6/69,8

(+) Point de solidification - Point de fusion (108)

III - ACIDE LAURIQUE

A partir des esters méthyliques d'huile de palmiste cet acide est préparé. La moyenne des compositions que présentent les huiles palmistes, quelle que soit leur provenance, laisse apparaître une forte proportion de glycérides à base d'acide laurique. On évalue à 50 % des acides gras, la quantité moyenne d'acide laurique renfermée dans ces huiles. L'huile de palmiste se trouvait, de ce fait, indiquée pour la préparation de cet acide. Pour ce, on effectue une alcoololyse par le méthanol de cette huile, en présence d'acide paratoluène sulfonique. Après réaction, le glycérol est décanté puis les esters lavés et séchés.

Les esters sont distillés dans l'appareil (fig.15) qui permet l'obtention d'un ester laurique pur. Celui-ci est saponifié par la potasse alcoolique pendant une heure à l'ébullition, le savon obtenu est ensuite décomposé par l'acide chlorhydrique. L'acide gras relargué est lavé à l'eau distillée chaude jusqu'à neutralité des eaux de lavage au méthyle orange. L'acide est distillé sous vide. Ses caractéristiques sont données dans le tableau XXVII.

TABLEAU XXVII

CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE LAURIQUE.

	Obtenues	Théoriques
- Indice d'iode	0	0
- Indice d'acide	278,5	280,08
- Indice de saponification	279,5	280,08
- N_D^{50}	1,4299	
- Point de fusion	43/44° C	(+) 43,3/43,9

(+) Point de solidification - Point de fusion (108)

.../

B.- GLYCEROLS UTILISES

Il a été utilisé le glycérol pur du commerce présentant les caractéristiques suivantes : Tableau XXVIII.

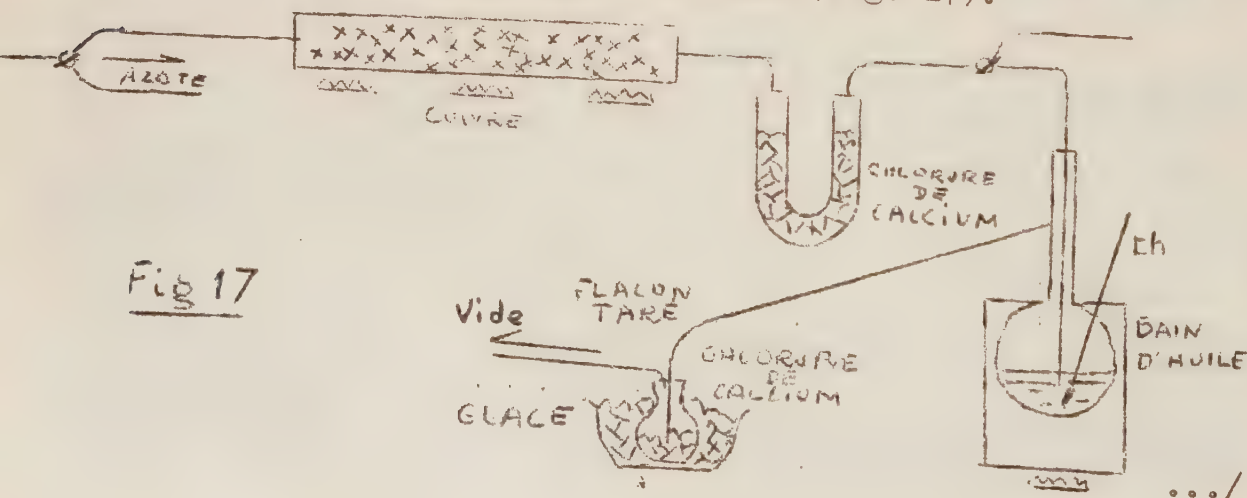
TABEAU XXVIII

CARACTERISTIQUES DU GLYCEROL

Poids moléculaire	92
Densité 20/4	1,26
Sucres	négatif
Réducteurs	négatif
n_D^{15}	1,4732

C. - PREPARATION DES GLYCERIDES HOMOGENES

Les différents glycérides purs étudiés sont préparés par la méthode décrite par WHEELER & RYEMENSCHNEIDER (110). Ces auteurs ont mis au point un processus de préparation du trioléoglycéride en catalysant l'estérification au moyen d'acide paratoluène sulfonique. Il est utilisé un léger excès d'acide gras, 5 à 6 %, de manière à favoriser la combinaison totale du glycérol. Un courant d'azote déshydraté barbotte dans l'appareil et sert en même temps d'agitateur et d'entraîneur d'eau. L'eau formée au cours de la réaction est ainsi éliminée. Pour améliorer la déshydratation du milieu, l'azote est préalablement passé dans une garde à chlorure de calcium, il est d'autre part passé sur du cuivre chauffé au rouge, de manière à le débarrasser des traces d'oxygène qu'il contient, l'oxygène étant susceptible d'altérer les produits mis en réaction (fig. 17).



I - PREPARATION DU TRILAURIDE

85 grammes d'acide laurique pur sont mélangés à 12,5 grammes de glycérol et à 2 grammes d'acide paratoluène sulfonique. Le mélange obtenu est chauffé pendant une heure et demie à 125-130° C. dans l'appareil monté à cet effet. Le barbotage de l'azote étant assez vif, toute trace de vapeur d'eau disparaît assez rapidement, les parois du ballon, contenant le milieu réactionnel, sont nettes de toute condensation. De même, les tubulures sont séchées. Après le temps nécessaire à la réaction, on note une augmentation du poids de la garde à chlorure de calcium de 7,3 grammes. L'appareil est laissé à refroidir, le triglycéride obtenu en est soustrait, il sera ensuite purifié.

II - PREPARATION DU TRIPALMITIDE

On opère de la même manière que pour la préparation du trilauride. A cet effet, on mélange 120 grammes d'acide palmitique et 12,5 grammes de glycérol ainsi que 2,4 grammes d'acide paratoluène sulfonique. Le mélange est porté à 125-130° C. Il est noté une augmentation du poids de la garde à chlorure de calcium de 7,33 grammes. La quantité d'eau libérée théoriquement au cours de la réaction est de 7,445 grammes.

III - PREPARATION DU TRISTEARIDE

100 grammes d'acide stéarique sont mélangés à 10,7 grammes de glycérol et 2 grammes d'acide paratoluène sulfonique. Le mélange est porté à 125-130° C. pendant une heure et demie. Il est récupéré après ce temps 6,1 grammes d'eau dans la garde alors que la quantité théorique libérée par la réaction est de 6,280 grammes.

IV - PREPARATION DU TRIOLEIDE

27 grammes d'acide oléique pur sont mélangés à 2,8 grammes de glycérol et 0,6 gramme d'acide paratoluène sulfonique. Le mélange est porté pendant une heure à 125° C. Le barbotage de l'azote évite l'oxydation de l'acide. Après ce temps, il est récupéré 1,640 grammes d'eau, la quantité théorique libérée étant identique.

V -- PURIFICATION ET CARACTERISTIQUES DES TRIGLYCERIDES HOMOGENES

Les triglycérides bruts obtenus sont purifiés de manière à éliminer l'acidité libre restante. Pour le trilauride, le tripalmitide, le tristéaride, les composés obtenus sont dissous après fusion dans 5 fois leur poids d'éther de pétrole distillé présentant un point d'ébullition de 40 à 55° C.

La solution étherée obtenue est lavée par de l'alcool dilué à 50 % et contenant une très faible proportion de soude calculée d'après l'indice d'acide des triglycérides bruts. Après agitation modérée des deux phases dans une ampoule à décanter, de manière à éviter la formation de toute émulsion stable (température 30° C.), on relave une seconde fois la solution étherée à l'alcool à 70 %, par agitation modérée, puis l'on décante la solution savonneuse alcoolique. La solution étherée est relavée par de l'eau distillée chaude jusqu'à neutralité des eaux résiduelles au méthyl orange.

La partie étherée est séchée sur sulfate de soude anhydre. Après un repos de plusieurs minutes, la solution est filtrée puis introduite dans un ballon à distiller de manière à éliminer l'éther de pétrole, les dernières traces sont chassées sous vide en ayant soin de porter le corps gras à 60° C. environ pendant plusieurs heures.

Pour le trioléide, il n'est employé que deux fois son volume d'éther de pétrole pour sa dissolution. Les autres opérations sont menées de la même façon que pour la préparation des trilauride, tripalmitide et tristéaride. Les caractéristiques des triglycérides obtenus sont données dans le Tableau XXIX.

TABLEAU XXIX

CARACTERISTIQUES DES TRIGLYCERIDES HOMOGENES PURS.

Triglycéride homogène	poids d'acide mis en oeuvre	poids de glycérol	perte en eau	poids de pur	I.S.	I.A.	I.I	ND 50
- laurique	85 gr.	12 gr.5	7 gr.3	72 gr.	263	I	0	I,4433
- palmitique	120 gr.	12 gr.5	7 gr.33	112 gr.	206	I	0	I,4496
- stéarique	100 gr.	10 gr.7	6 gr.	87 gr.	190	I	0	I,4507
- oléique	27 gr.	2 gr.8	1 gr.64	23 gr.	191	I	86	I,4588

Les caractéristiques des triglycérides obtenus sont à peu de chose près identiques à celles données par différents auteurs. La différence dans les indices de réfraction est peu sensible, ce qui laisse supposer que nous sommes en présence de produits de pureté très satisfaisante, qui doivent nous permettre de juger d'une façon exacte la cinétique de leur alcoololyse.

CARACTERISTIQUES THEORIQUES DES TRIGLYCERIDES HOMOGENES

GLYCERIDES	INDICE DE SAPONIFICATION	INDICE D'ACIDE	INDICE D'IODE	POIDS MOLECULAIRE
- Trilauride	263,3	nul	0	639
- Tripalmitide	208,4	nul	0	807,3
- Tristéaride	188,7	nul	0	891,45
- Trioléide	190	nul	86	885,4

D. - CINETIQUE D'ALCOOLYSE DES TRIGLYCERIDES

HOMOGENES PURS

TOYAMA et ses élèves (24) ont constaté la formation de mono et de diglycérides au cours de l'alcoololyse de l'huile d'olive et nous-mêmes ayant mis en évidence une certaine sélectivité dans l'alcoololyse de l'huile de palme, nous avons pensé que l'alcoololyse de triglycérides purs homogènes pourrait être sélective. Cette sélectivité conduisant à la formation de mono et de diglycérides, il était indispensable de déterminer s'il y avait sélectivité.

1 - SELECTIVITE

Nous avons pris l'indice d'hydroxyle des esters en cours de formation. A cet effet, nous avons prélevé sur le tripalmitide, au cours de son alcoololyse par le méthanol, des quantités déterminées d'esters bruts, qui, après avoir été lavés et séchés, nous ont permis de déterminer leur indice d'hydroxyle. Ces essais sont effectués sur 5 grammes de tripalmitide pur alcoolisé par le méthanol 0,54 N d'acide paratoluène sulfonique, en tube scellé à 85 ° C. Il a été utilisé pour ces essais deux fois la quantité

.../

théorique d'alcool nécessaire à la réaction. Les rendements en esters ont été déterminés par prise de l'indice de réfraction, celui-ci étant pour le triglycéride de $N_D^{60} 1,4458$ et pour le palmitate de méthyle de $N_D^{60} 1,4256$.

Les résultats de ces essais sont donnés dans le Tableau XXX.

TABLEAU XXX

VARIATIONS DE L'INDICE D'HYDROXYLE
AU COURS DE LA METHANOLYSE DU TRIPALMITIDE

Temps de chauffage	3 h.	9 h.	15 h.	21 h.	1 j.	2 j.
I. OH	11	nul	nul	nul	nul	nul
N_D^{60}	1,4327	1,4312	1,4312	1,4310	1,4290	1,4282
% d'esters	65 %	73 %	73 %	73 %	85 %	88 %
Indice d'acide	nul	nul	nul	nul	nul	nul

Ces résultats montrent que dans les conditions opératoires, pour des quantités importantes d'esters formés, il n'est pas constaté de formation de mono ou de diglycérides. La sélectivité n'est apparente qu'au départ de la réaction. Les pourcentages donnés par les indices de réfraction sont donc exacts pour des rendements en esters importants. La présence de mono ou de diglycérides ne venant pas gêner la détermination du % d'esters formés, il nous a donc été possible de suivre la cinétique de l'alcoclyse des triglycérides homogènes en déterminant la quantité d'esters formés par cette méthode.

Néanmoins, nous avons voulu déterminer dans quelles conditions les esters se forment, particulièrement en présence de quantités très faibles d'alcool, en utilisant des proportions inférieures à la théorie.

Des essais ont été effectués dans les mêmes conditions que les précédents sur le tripalmitide en employant 0,25, 0,50, 1 fois la quantité théorique de méthanol 0,54 N paratoluène sulfonique. Les résultats transcrits dans le Tableau XXXI montrent que la sélectivité est effective dans les tout premiers moments de la réaction et qu'elle disparaît très rapidement ensuite. Il semblerait donc qu'il est difficile de mettre en évidence la formation de mono et de diglycérides. Si l'on examine les différentes réactions intermédiaires possibles au cours de l'alcoolyse, la réaction (1) serait plus lente que les réactions (2) et (3).

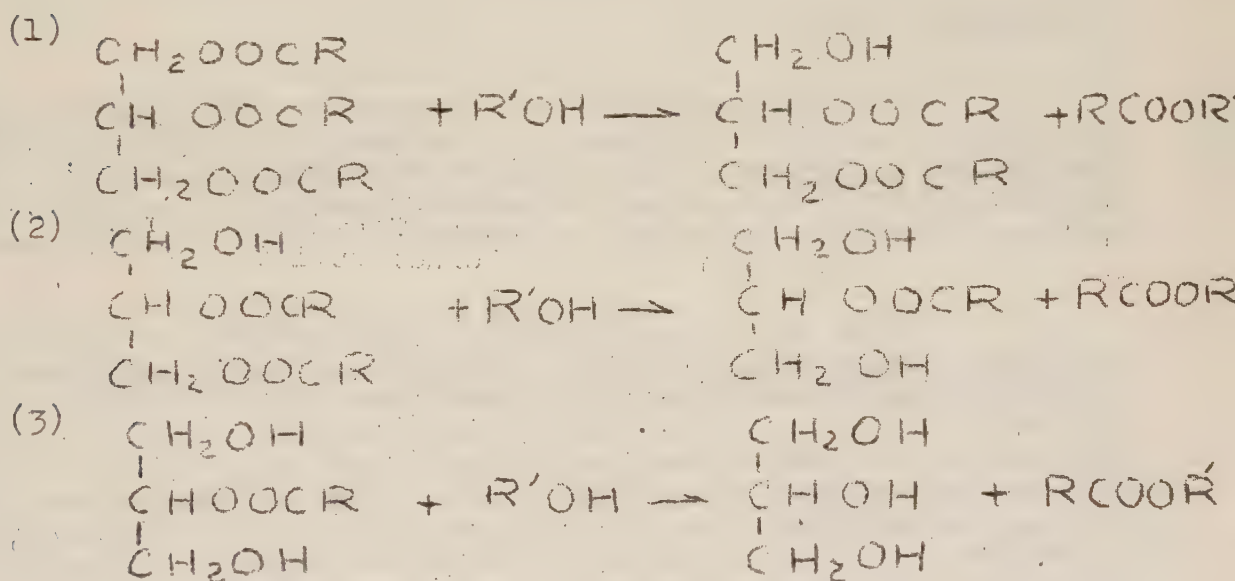


TABLEAU XXXI

METHANOLYSE DU TRIPALMITIDE PAR DES QUANTITES REDUITES D'ALCOOL

Temps	3 h.			12 h.			24 h.		
	N ^D 60	% est.	I.OH	N ^D 60	% est.	I.OH	N ^D 60	% est.	I.OH
f - Q.T.	I,4430	14 %	18,7	I,4420	19 %	20,2	I,4410	24 %	0
f - Q.T.	I,4410	24 %	22,4	I,4398	28 %	6,97	I,4395	31 %	0
f - Q.T.	I,4400	29 %	17,5	I,4370	44 %	0	I,4318	70 %	0

II - ETUDE DE LA CINETIQUE D'ALCOOLYSE DES TRIGLYCERIDES HOMOGENES

Plusieurs auteurs ont montré que certains acides gras constitutifs des triglycérides, renfermés dans les huiles et graisses naturelles, étaient préférentiellement libérés de leurs esters glycéridiques pour former des esters d'alcool à bas poids moléculaire au cours de la réaction d'alcoolyse.

Nous avons voulu déterminer s'il y avait une différence sensible dans la cinétique d'alcoolyse des triglycérides homogènes, la sélectivité pouvant être favorisée par l'alcoolyse des triglycérides hétérogènes. Les triglycérides traités ont été obtenus par synthèse, leur alcoolyse réalisée par le méthanol et l'éthanol en présence d'acide paratoluène sulfonique.

a) mode opératoire

Les triglycérides de synthèse ont été traités par différentes quantités d'éthanol et de méthanol absolus 0,54 N paratoluène sulfonique pendant des temps déterminés, à la température de 85 ° C. On dose les esters formés en prenant l'indice de réfraction du milieu réactionnel purifié préalablement.

Pour ce, à un gramme de triglycéride, on ajoute les quantités nécessaires d'alcool au moyen d'une microburette de 2 ml au cinquantième de ml. Ces quantités ayant été préalablement calculées d'après le poids moléculaire du triglycéride traité. Pour éviter les pertes de réactif, le triglycéride est placé dans un tube scellé de 8 ml, choisi pour effectuer les réactions. L'introduction de l'alcool se fait à la partie centrale, de manière à éviter que celui-ci ne fasse son écoulement le long des parois et puisse, de ce fait, subir une légère évaporation.

Immédiatement après le remplissage, la partie amincie du tube scellé est passée à la flamme jusqu'à obturation complète. Dès que l'ensemble des mélanges réactionnels est préparé, les tubes scellés sont placés dans une étuve autorégulée à 85° C. Ils sont ensuite retirés après des temps déterminés, laissés refroidir et le mélange réactionnel qu'ils contiennent extrait. Il est alors dissous dans l'éther de pétrole (point d'ébullition 45-50° C.) La solution est lavée plusieurs fois à l'eau distillée chaude puis séchée sur du sulfate de soude anhydre. Après filtration, l'éther de pétrole est évaporé par passage à l'étuve. On prend ensuite l'indice de réfraction des esters bruts obtenus. Connaissant l'indice de réfraction des esters purs (Tableau XXXII), on détermine la teneur en esters du milieu réactionnel.

TABEAU XXXIIINDICE DE REFRACTION DES TRIGLYCERIDESET DES ESTERS PURS

Glycérides et esters	n_D^{60}
Trilauride	1,4395
Laurate de méthyle	1,4163
Laurate d'éthyle	1,4170
Tripalmitide	1,4458
Palmitate de méthyle	1,4256
Palmitate d'éthyle	1,4240
Tristéaride	1,4469
Stéarate de méthyle	1,4290
Stéarate d'éthyle	1,4282
Trioléide	1,4550
Oléate de méthyle	1,4362
Oléate d'éthyle	1,4365

b) méthanolyse et éthanolyse des triglycérides homogènes

Les résultats obtenus au cours de nos essais sont transcrits dans les Tableaux XXXIII & XXXIV figures 18 - 19 - 20 - 21 - 22 - 23 - 24 & 25. Comme on peut le remarquer, il y a peu de différence quant au rendement en esters entre l'éthanolyse et la méthanolyse des triglycérides homogènes saturés. Le triglycéride insaturé étudié laisse apparaître des rendements en esters très inférieurs à ceux obtenus avec les triglycérides saturés quel que soit l'alcool utilisé.

L'éthanolyse prend nettement le pas sur la méthanolyse au cours de l'alcoolyse du trioléide ; il y a très peu de différence entre les rendements en esters des méthanolyse et éthanolyse des triglycérides saturés.

.../

Trilauride méthanol 0,54 N. acide paratoluène sulfonique à 85° C

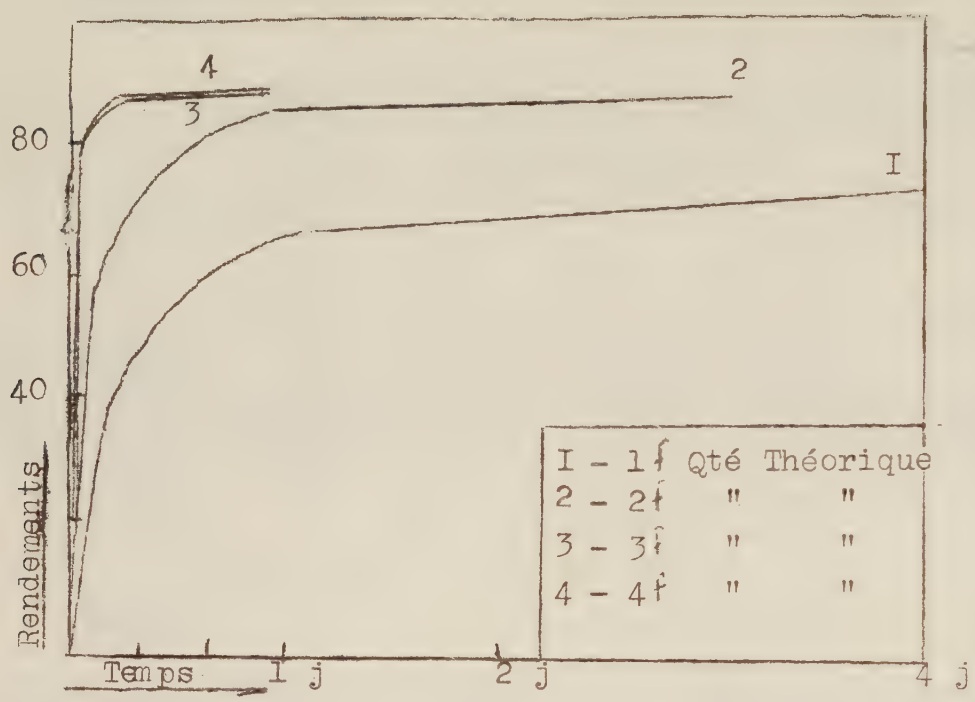


Figure I8

Tripalmitide méthanol 0,54 N. acide paratoluène sulfonique à 85° C

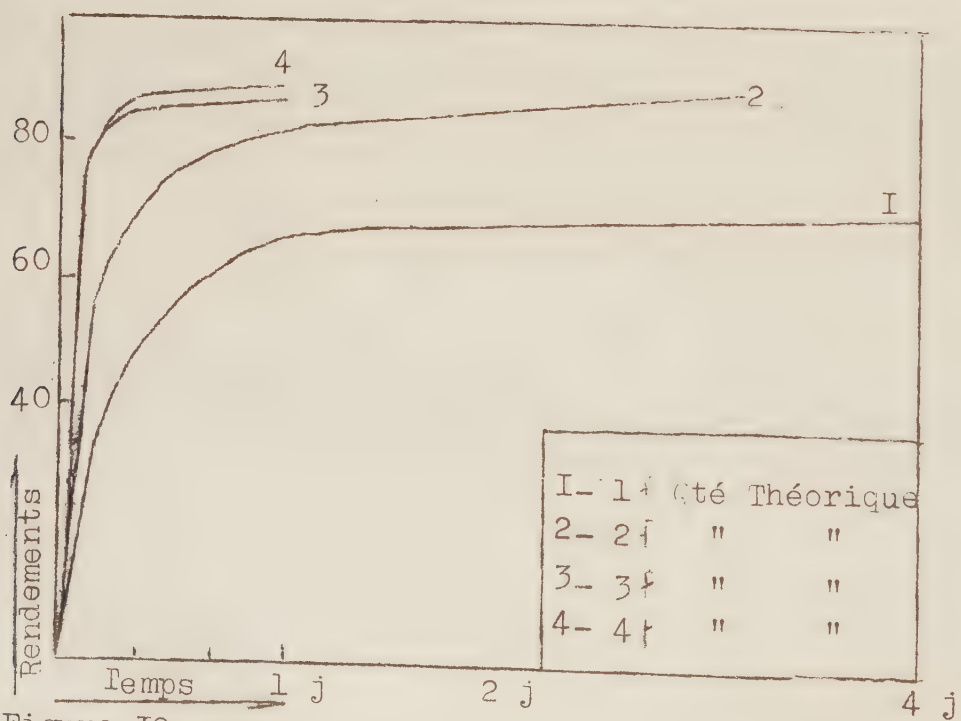


Figure I9

Tristéaride méthanol 0,54 N. acide paratoluène sulfonique à 85° C

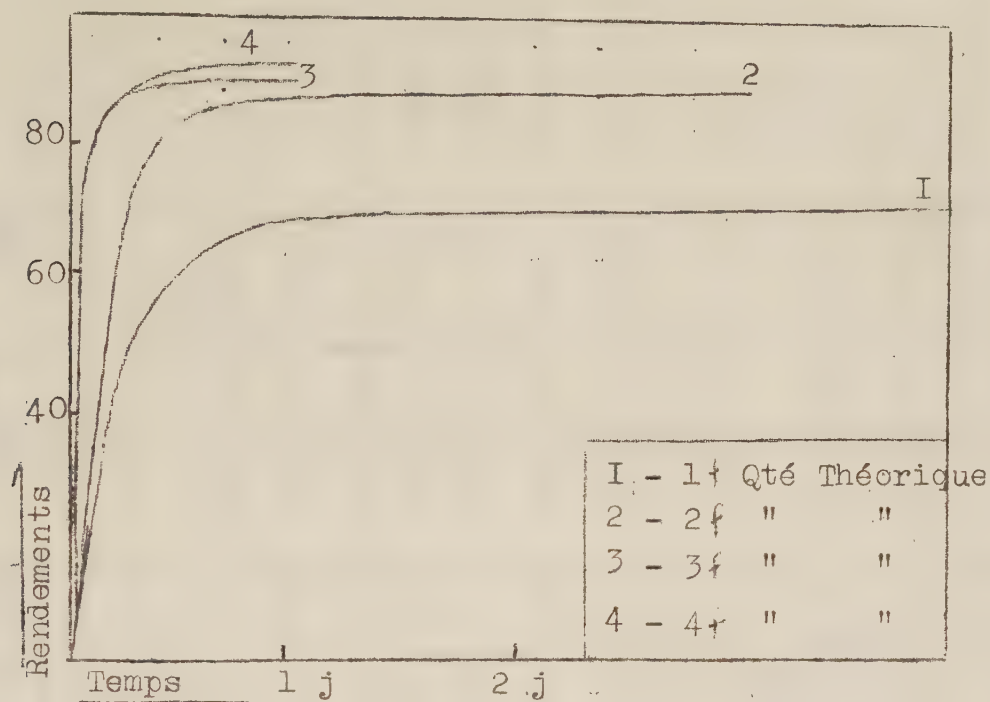


Figure 20

Trioléide méthanol 0,54 N. paratoluène sulfonique à 85° C

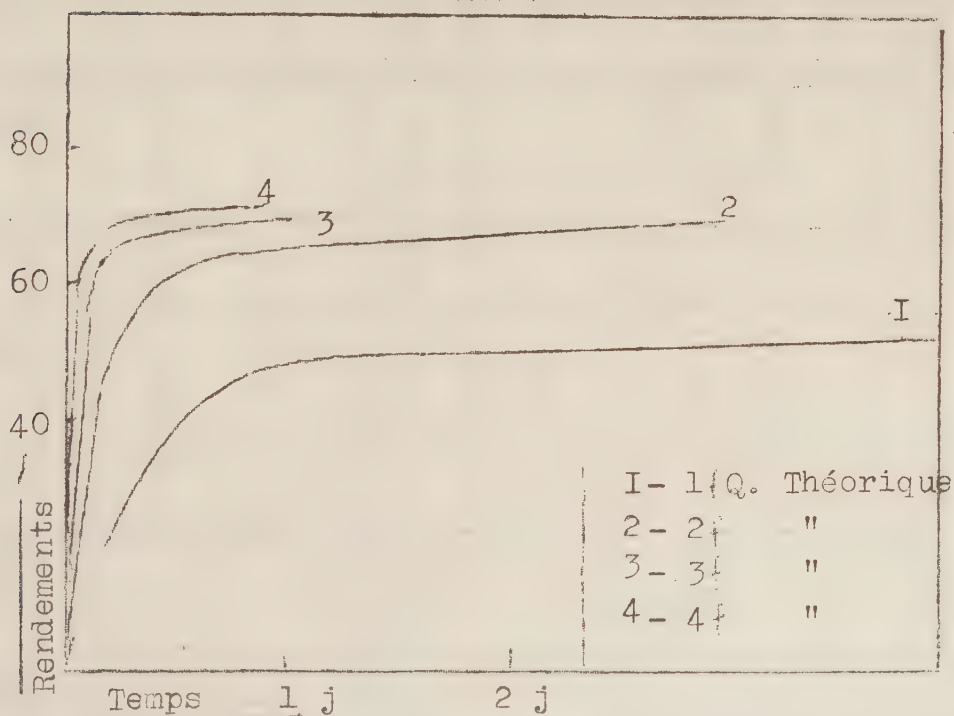


Figure 21

LAURIQUE

PALMITIQUE

STEARIQUE

OLEIQUE

Temps	3 h.		9 h.		15 h.		1 j.		2 j.		3 j.		4 j.	
	D N 60	dt R	D N 60	dt R	D N 60	dt R	D N 60	dt R	D N 60	dt R	D N 60	dt R	D N 60	dt R
1 f. Q.T.							I, 4235	69 %	I, 4232	70 %	I, 4228	72 %	I, 4224	74 %
2 f. Q.T.					I, 4200	85 %	I, 4192	88 %	I, 4198	86 %	I, 4190	89 %		
3 f. Q.T.	I, 4190	88 %	I, 4190	88 %	I, 4180	93 %	I, 4180	93 %						
4 f. Q.T.	I, 4186	90 %	I, 4190	88 %	I, 4190	88 %	I, 4185	90 %						
1 f. Q.T.							I, 4318	70 %	I, 4325	66 %	I, 4320	69 %	I, 4320	69 %
2 f. Q.T.					I, 4298	80 %	I, 4287	85 %	I, 4285	86 %	I, 4280	89 %		
3 f. Q.T.	I, 4297	80 %	I, 4280	89 %	I, 4282	89 %	I, 4278	90 %						
4 f. Q.T.	I, 4300	79 %	I, 4282	87 %	I, 4280	89 %	I, 4275	91 %						
1 f. Q.T.							I, 4340	71 %	I, 4335	73 %	I, 4338	72 %	I, 4335	73 %
2 f. Q.T.					I, 4310	88 %	I, 4315	86 %	I, 4312	87 %	I, 4310	88 %		
3 f. Q.T.	I, 4311	88 %	I, 4310	88 %	I, 4312	87 %	I, 4310	88 %						
4 f. Q.T.	I, 4311	88 %	I, 4310	88 %	I, 4302	93 %	I, 4302	93 %						
1 f. Q.T.							I, 4457	49 %	I, 4452	52 %	I, 4451	52 %	I, 4450	53 %
2 f. Q.T.					I, 4430	63 %	I, 4430	63 %	I, 4420	68 %	I, 4420	68 %		
3 f. Q.T.	I, 4431	63 %	I, 4425	66 %	I, 4414	71 %	I, 4418	69 %						
4 f. Q.T.	I, 4422	67 %	I, 442-	67 %	I, 4421	68 %	I, 4420	68 %						

LAURIQUE

PALMITIQUE

STEARIQUE

OLEIQUE

Temps	3 h.		9 h.		15 h.		1 j.		2 j.		3 j.		4 j.	
	N ^D ₆₀	Rdt	N ^D ₆₀	Rdt	N ^D ₆₀	Rdt	N ^D ₆₀	Rdt	N ^D ₆₀	Rdt	N ^D ₆₀	Rdt	N ^D ₆₀	Rdt
1 f. Q.T.							I, 4239	69%	I, 4236	70%	I, 4232	72%	I, 4232	72%
2 f. Q.T.					I, 4190	90%	I, 4192	90%	I, 4198	87%	I, 4195	88%		
3 f. Q.T.	I, 4190	90%	I, 4188	91%	I, 4190	90%	I, 4190	90%						
4 f. Q.T.	I, 4180	95%	I, 4178	96%	I, 4182	94%	I, 4175	97%						
1 f. Q.T.							I, 4315	65%	I, 4313	66%	I, 4312	66%	I, 4310	67%
2 f. Q.T.					I, 4280	81%	I, 4281	81%	I, 4281	81%	I, 4281	81%		
3 f. Q.T.	I, 4280	81%	I, 4275	84%	I, 4273	85%	I, 4270	86%						
4 f. Q.T.	I, 4275	84%	I, 4270	86%	I, 4268	87%	I, 4265	88%						
1 f. Q.T.							I, 4338	70%	I, 4338	70%	I, 4330	74%	I, 4330	74%
2 f. Q.T.					I, 4305	88%	I, 4308	86%	I, 4310	85%	I, 4306	87%		
3 f. Q.T.	I, 4310	85%	I, 4300	90%	I, 4300	90%	I, 4300	90%						
4 f. Q.T.	I, 4290	95%	I, 4292	94%	I, 4288	96%	I, 4288	96%						
1 f. Q.T.							I, 4440	59%	I, 4441	58%	I, 4445	57%	I, 4442	58%
2 f. Q.T.					I, 4415	72%	I, 4415	72%	I, 4410	75%	I, 4412	74%		
3 f. Q.T.	I, 4428	75%	I, 4422	69%	I, 4417	71%	I, 4415	72%						

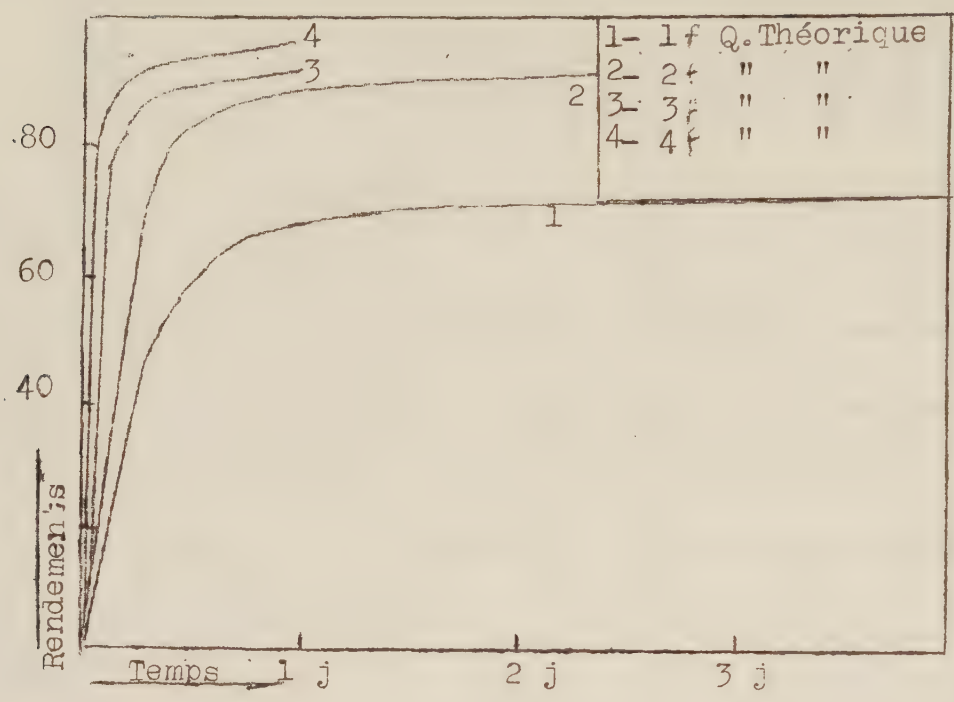


Figure 22

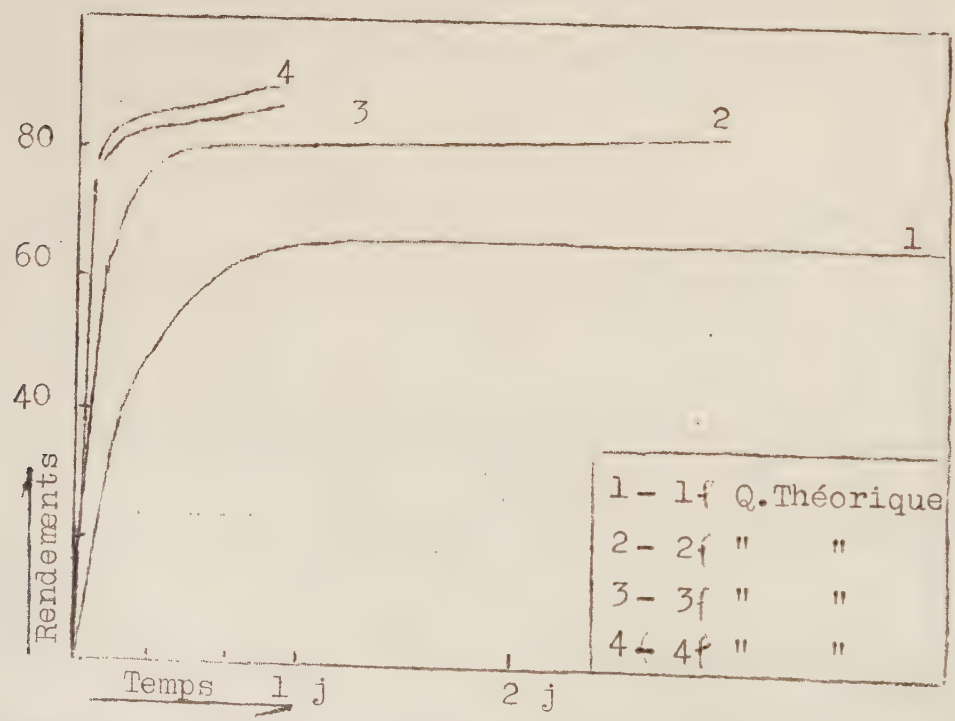


Figure 23

TRISTEARIDE

ETHANOL 0,54 N acide paratoluène sulfonique à 85° C.

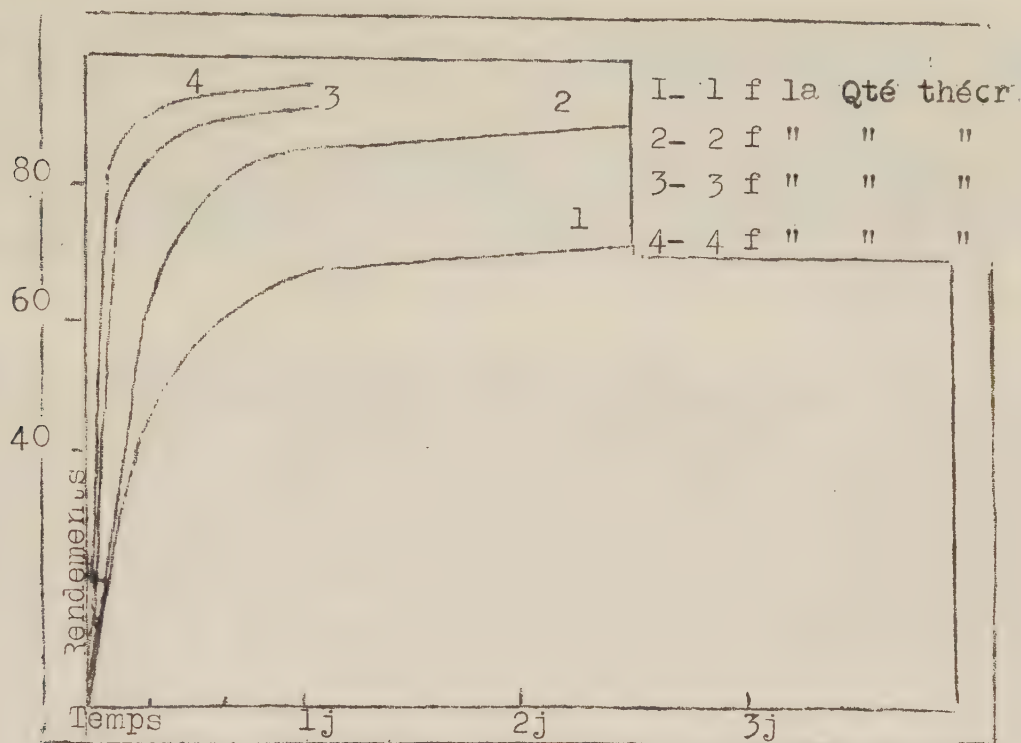


Figure 24

TRIOLEIDE

ETHANOL 0,54 N acide paratoluène sulfonique à 85° C

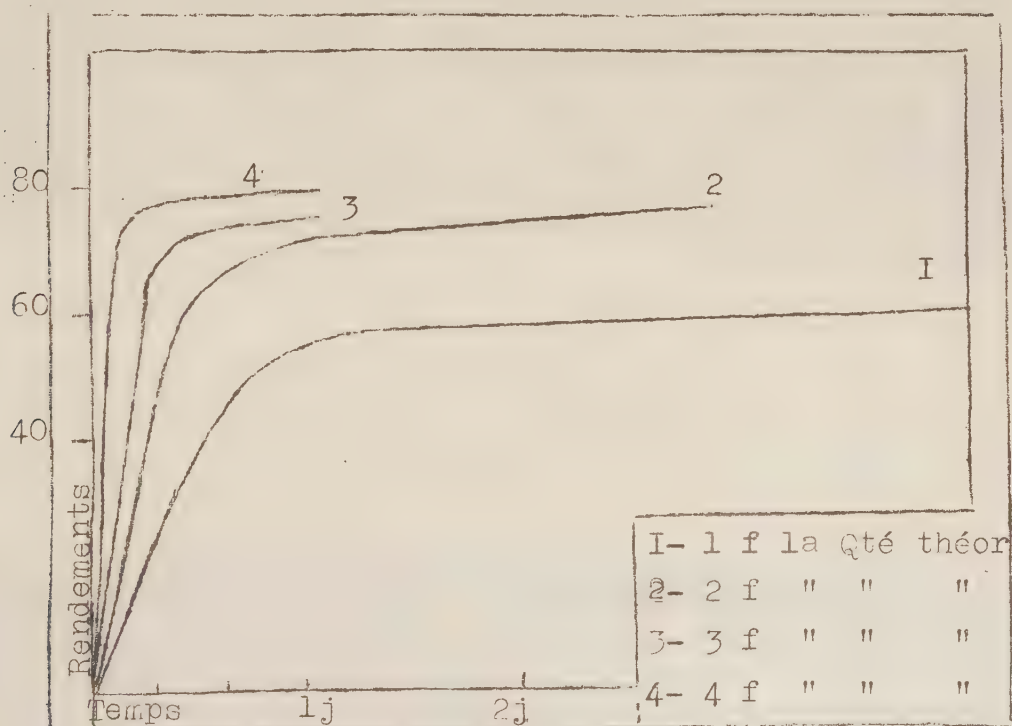


Figure 25

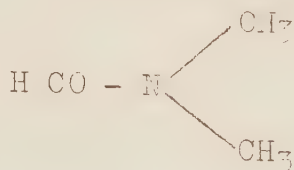
E.- DETERMINATION DES CONSTANTES D'EQUILIBRE

I - CHOIX D'UN TIERS SOLVANT

Comme nous l'avons vu, pour déterminer les constantes d'équilibre des méthanolyse et éthanolyse des triglycérides homogènes, il est nécessaire d'effectuer la réaction en milieu homogène, de manière à ce que la démixion d'un des corps réagissants ne fasse pas reculer la limite de la réaction.

Les corps en présence dans ce cas d'équilibre sont le triglycéride, l'alcool (méthanol ou éthanol), l'ester (méthyllique ou éthylique), le glycérol. Ces corps n'étant pas tous miscibles entre eux, il nous est apparu nécessaire de rechercher un tiers solvant capable de les solubiliser tous. GAULT & CHABLAY (111) ont déterminé les constantes d'estérification des acides gras saturés par le méthanol en milieu homogène. Ils ont utilisé à cet effet p.dioxane comme tiers solvant. Nos essais sur ce solvant laissent apparaître, à température ambiante une très faible solubilité du glycérol, particulièrement en présence des autres éléments de la réaction. Un assez gros excès de p.dioxane, pour obtenir un milieu homogène, est nécessaire. Nous avons noté que la solubilité augmente assez rapidement avec la température.

D'autres solvants ont été préconisés pour des réactions similaires telles que la glycérolyse comme par exemple : le phénol (112), la pyridine (113), les alcools tertiaires tels que l'alcool butylique tertiaire (88 - 111) solvants ne présentant qu'une très faible réactivité vis-à-vis des corps en présence. Néanmoins, pour éviter toute cause d'erreurs, nous avons recherché d'autres solvants, de bonne efficacité, mais ne présentant pas de réactivité vis-à-vis des corps en présence. Notre choix premier s'est porté sur le diméthylformamide, de constitution chimique suivante :



a) Le diméthylformamide est un liquide incolore de grande stabilité chimique et thermique, à point d'éclair élevé. Il présente par ailleurs l'avantage d'un bas point de congélation. Miscible à l'eau en toutes proportions, il solubilise un grand nombre de substances minérales et organiques et, particulièrement pour l'étude qui nous intéresse, les acides gras, les alcools, ainsi que le glycérol.

Préconisé pour la première fois comme tiers solvant dans les réactions d'estérification par OSIPOV (115 - 116) pour la fabrication des esters de sucrose, le diméthylformamide présente l'avantage sur le p.dioxane de mieux solubiliser le glycérol. Par ailleurs, il possède une faible volatilité et un point d'ébullition plus élevé. Nous avons néanmoins effectué les essais en présence des deux solvants de manière à en déterminer les avantages et, éventuellement, les inconvénients.

Bien que le diméthylformamide soit donné pour être de grande stabilité chimique, nous avons voulu vérifier s'il ne réagissait pas avec certains des corps en présence tels que les alcools absolus. Pour ce, nous avons effectué les essais suivants : 2 ml de diméthylformamide sont additionnés de 2 ml de méthanol ou d'éthanol et chauffés à 85° C. pendant huit jours. Après ce temps, les tubes scellés sont laissés à refroidir puis ouverts à température ambiante. On prend alors leur indice de réfraction et leur acidité. Ces essais ont été réalisés compte-tenu que les amides de forme $R\ CO\ NH_2$ sont réactifs avec les alcools absolus, pour conduire à la formation d'amines. La variation des indices de réfraction avant et après chauffage des mélanges est transcrite dans le TABLEAU XXXV. Comme on peut s'en rendre compte, il ne semble pas qu'il y ait d'altération du solvant.

TABLEAU XXXV

ACTION DU DIMETHYLE FORMAMIDE SUR LES ALCOOLS ABSOLUS

	N_D 17 du mélange avant chauffage	N_D 17 du mélange après chauffage
- diméthylformamide + méthanol	I,3870	I,3871
- diméthylformamide + éthanol	I,4000	I,3999

Le diméthylformamide, de toxicité voisine de celle du benzène, présente les caractéristiques suivantes :

/...

- aspect		liquide incolore
- poids moléculaire		73,09
- point d'ébullition		153° C.
- point de congélation		- 61° C.
- densité à 4° C.		0,9683
- chaleur spécifique		0,5
- point de clair en vase ouvert	...	67° C.
- n_D^{25}		1,4269
- teneur en cuivre		0,25 %
- teneur en diméthyl amine		0,002

Ce produit est hygroscopique et présente l'inconvénient de contenir des traces d'eau de 0,2 à 0,5 %. Ces traces subsistent même après distillation à pression ordinaire.

La distillation ne permettant pas d'éliminer les traces d'eau contenues et les déshydratants classiques généralement employés étant réactifs ou solubles dans le diméthylformamide, nous avons été obligés d'effectuer la déshydratation au moyen du benzène qui donne un azéotrope à point d'ébullition bas avec l'eau.

Pour cette opération, à 150 grammes de diméthylformamide sont additionnés 30 grammes de benzène et la solution est placée dans un appareil de Deanstarck, à garde de chlorure de calcium. Le tube gradué de l'appareil possède un robinet à son extrémité. On effectue l'entraînement de l'eau en portant le mélange à l'ébullition et en récupérant l'azéotrope eau benzène qui passe au dessous de 80° C. On récupère ainsi 0,45 ml d'eau, ce qui représente 0,3 % par rapport au diméthylformamide pur traité. Lorsque le tube de Deanstarck est plein, il est vidé pour continuer la récupération du benzène jusqu'à obtention de la totalité de ce solvant. La température monte alors brusquement aux environs de 150° C. On poursuit néanmoins, pendant quelques instants la distillation, de manière à éliminer la totalité du benzène.

On effectue ensuite la distillation du diméthylformamide. Il est à noter qu'après distillation 10 ml du distillat virent à la goutte de potasse aqueuse N/10 en présence de phénolphtaléine. Il n'y a donc pas d'acidification au cours de la distillation. Le diméthylformamide est alors stocké en flacons à fermeture hermétique.

b) le dioxane pur du commerce a subi le même traitement que le diméthylformamide. Néanmoins, nous avons vérifié avant d'effectuer la distillation de ce solvant qu'il n'y avait pas de traces de peroxyde. La majeure partie du distillat passe dans un palier entre 101 et 102° C. sous pression ordinaire. Il est ensuite stocké en flacons hermétiquement clos.

II - DETERMINATION DES CONSTANTES D'EQUILIBRE.

Les méthodes utilisées pour ces déterminations sont identiques à celles déjà décrites dans nos essais antérieurs. On détermine la quantité d'esters formés par la prise de l'indice d'acide du milieu réactionnel pour l'estérification et prise de l'indice de réfraction et de l'indice d'hydroxyle des esters pour l'alcoololyse.

a) Estérification des acides gras purs en milieu homogène.

1) par le méthanol et l'éthanol.

Mode opératoire : 2 gr. exactement pesés d'acides laurique, palmitique, stéarique, oléique, sont respectivement placés dans des tubes scellés de 10 à 12 ml de capacité, puis sont additionnées, au moyen d'une microburette de 2 ml graduée au 1/50 de ml, les quantités exactement calculées d'alcool nécessaires à la réaction. Ces quantités ont été déterminées d'après les caractéristiques des acides gras traités. Immédiatement après l'introduction des alcools, il est placé 4 ml de solvant dans le tube réactionnel en ayant soin d'en laver les parois pour éliminer toute trace d'alcool. Les tubes sont immédiatement scellés à la flamme et portés dans une étuve auto-réglable à 85°C pendant des temps déterminés.

2) par le glycérol.

Le même mode opératoire est utilisé mais les essais sont effectués sur 5 gr d'acide gras en présence de 10 ml de solvant. Les tubes scellés possèdent une capacité de 20 à 22 ml. On a soin, dans ce cas, de peser le glycérol.

3) résultats obtenus.

Les tubes scellés retirés de l'étuve sont laissés à refroidir puis ouverts. Leur contenu est versé dans une fiole Erlenmeyer de 150 ml puis chaque tube est lavé avec un mélange 50/50 d'alcool benzène neutre à la phénolph~~ataléine~~. Après le lavage du tube, le mélange est versé dans la fiole, l'opération est recommencée plusieurs fois, de manière à éliminer toute trace d'acide gras. Il est effectué ensuite la prise de l'acidité de la solution.

INFLUENCE DU SOLVANT SUR L'ESTERIFICATION PAR LE METHANOL DE QUELQUES
ACIDES GRAS PURS (quantités théoriques)

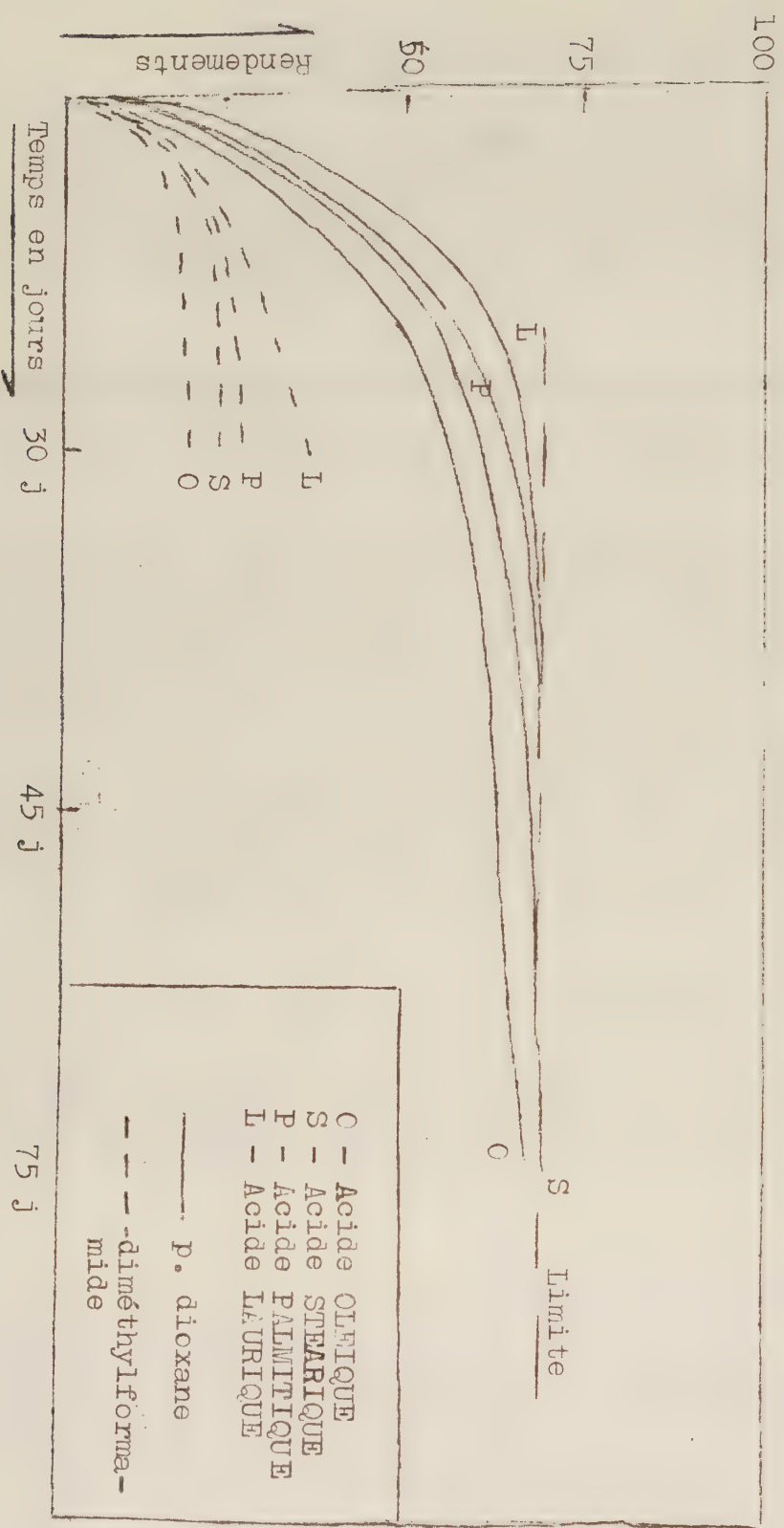


Figure 26

INFLUENCE DU SOLVANT SUR L'ESTERIFICATION PAR L'ETHANOL DE QUELQUES
ACIDES GRAS PURS (quantités théoriques)

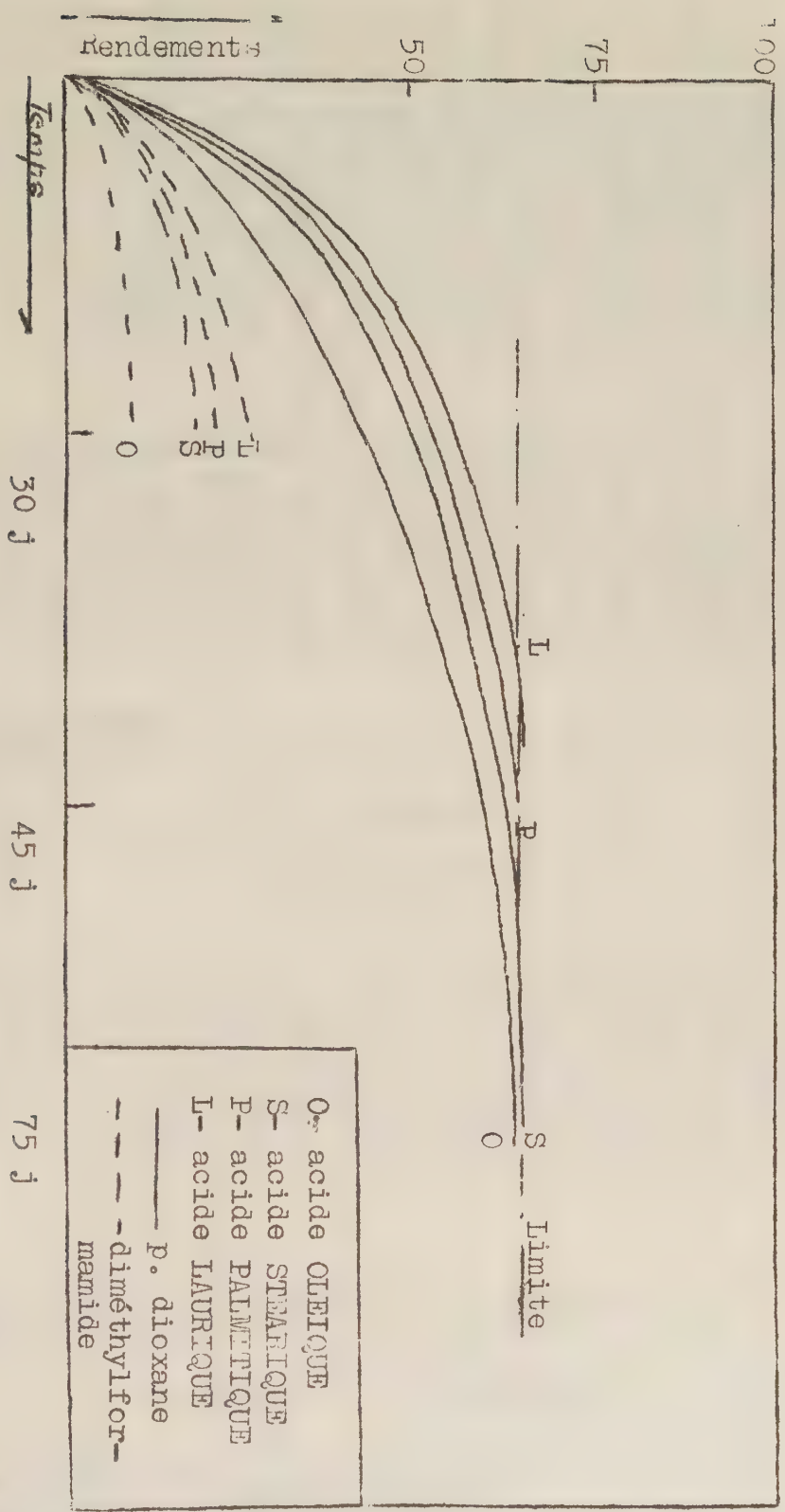


Figure 26 (bis)

Les résultats obtenus sont transcrits dans le TABLEAU XXXVI et une partie reproduite figure 26. Il est à noter que les constantes d'estérification sont, pour un alcool déterminé, à peu de choses près, identiques pour l'ensemble des acides gras étudiés. Ces résultats confirment et complètent les travaux de BERTHELOT (131) MENSCHUTKIN (120) GAULT et CHABLAY (111-119). L'acide oléique a une limite d'estérification similaire à l'acide stéarique, seules les vitesses de réaction sont différentes. Elles augmentent avec la diminution de la longueur de la chaîne pour les acides gras saturés et diminuent pour une augmentation de l'insaturation.

Il est à remarquer que les résultats sont très influencés par le solvant utilisé. Bien que préconisé comme tiers solvant des réactions d'estérification, il semble bien que le diméthylformamide gêne considérablement celles-ci. Ce phénomène peut être expliqué par la polarité exceptionnellement élevée de ce solvant. Le p dioxane qui donne de bien meilleurs résultats possède une polarité beaucoup plus faible.

	Moment dipolaire (unité debye)
p. dioxane	0,45
diméthylformamide	3,82

Les résultats obtenus lors de l'estérification en présence de diméthylformamide et de dioxane nous ont incité à reprendre ces essais sur l'acide acétique pour le méthanol avec et sans solvant. On a pu constater que le même phénomène se produit : le diméthylformamide influence la réaction tandis que le p.dioxane est pratiquement sans effet. Les résultats sont similaires à ceux obtenus en l'absence de solvant.

b) alcoololyse des triglycérides simples en milieu homogène

1) méthanolyse et éthanolyse

Mode opératoire 5 grammes de triglycérides exactement pesés sont placés dans des tubes scellés de 20 ml, capacité, puis additionnés des quantités théoriques d'alcools nécessaires à la réaction. On additionne les réactifs des quantités de solvants p.dioxane et diméthyl formamide nécessaires pour rendre le milieu homogène (15 ml. de dioxane, 12,5 ml. de diméthylformamide).

ACIDE	ALCOOL	DIMÉTHYLFORMAMIDE						DIOXANE						K.								
		15 j. I.A.	%est.	I.A.	%est.	32 j. I.A.	%est.	60 j. I.A.	%est.	15 j. I.A.	%est.	I.A.	%est.		25 j. I.A.	%est.	I.A.	%est.	45 j. I.A.	%est.	75 j. I.A.	%est.
ACÉTIQUE I.A. 934	METHANOL	357	61,8%							275	70,6%											5,76
STÉARIQUE I.A. 197	METHANOL	150	23,8%	152,7	22,4%							81,9	58,5%	69	65%	59,9	69,6%					5,24
	ETHANOL	158,8	19,4%	163,8	16,8%							110,6	43,9%	78,8	60%	58,8	65,1%			120 j.		3,47
	GLYCEROL	178,5	9,4%	176,4	10,4%	172,2		12,5%				159	18,2%	156	31%	105,8	45,2%			120 j.		0,72
OLEIQUE I.A. 198	METHANOL	163,5	17,2%	166	16,1%							94,9	51,2%	75	62%	61,8	68,8%					4,86
	ETHANOL	180,6	8,8%	180,5	8,8%							120,4	39,2%	85	57%	69,5	64,9%			120 j.		3,4
	GLYCEROL	200	0%			193		2,5%				176	11,1%	138,4	30,1%	108,7	45,1%			120 j.		0,65
PALMI- TIQUE I.A. 218	METHANOL	172,2	21%	159,6	26,7%							86,8	60,2%	54,5	70,4%							5,7
	ETHANOL	188,4	13,5%	180,5	17,2%							121,2	44,5%	76,3	65%	120 j.	45,8%					3,45
	GLYCEROL	199,7	8,2%	192	14,4%	189		16 %				162	25,7%	133,8	39,1%	118,1						0,71
LAURIQUE I.A. 279,5	METHANOL	204,5	26,7%	183,2	34,6%							88,2	68,5%	84	70%							5,3
	ETHANOL	239,8	14,2%	217,9	25,7%							142,8	49%	97,5	65,1%	120 j.	45,4%					3,47
	GLYCEROL	247,7	10,7%	232	17,1%	221,2		21 %				132	31,4%	154,6	44,8%	152,3						0,68

Méthanol + acide acétique sans solvant en 15 jours - I.A. = 280 - % d'esters 70

TABLEAU XXXVI

ESTÉRIFICATION PAR LE METHANOL, L'ETHANOL ET LE GLYCEROL A 85° C. DE QUELQUES ACIDES GRAS EN MILIEU HOMOGÈNE.

/...

Les tubes sont ensuite scellés et portés dans une enceinte à 85° C. pendant des temps déterminés. Ils sont refroidis et ouverts, leur contenu est dissous dans l'oxyde d'éthyle; la solution est lavée plusieurs fois par de l'eau distillée pour éliminer le solvant, le glycérol et l'alcool n'ayant pas réagi. Les extraits aqueux sont récupérés et lavés à l'éther. L'ensemble des extraits étherés est séché sur sulfate de soude anhydre puis filtré. L'éther est évaporé de la solution au bain-marie tiède sous vide, de manière à éviter de porter le mélange de glycérides et d'ester à trop haute température. Il est déterminé sur le résidu gras obtenu l'indice d'hydroxyle, la teneur en monoglycéride, de même que la teneur en ester d'alcool à bas poids moléculaire. Cette dernière détermination est effectuée par distillation sous vide (1 mm Hg) sur une partie aliquote des esters bruts (3,5 g environ). La détermination de la teneur en esters par mesure de l'indice de réfraction du résidu gras n'est pas applicable du fait de la présence de mono et de diglycérides dans la méthanolyse et l'éthanololyse en milieu homogène.

Pour effectuer la distillation, nous nous sommes servis d'un appareil d'une capacité de 10 ml. chauffé au moyen d'un bain d'huile, pour éviter un entraînement des glycérides partiels. Du poids de distillat obtenu, on détermine la teneur en esters. La prise de l'indice d'hydroxyle du distillat permet de constater si l'opération a été bien menée. Cette méthode, évidemment moins précise que celle par prise de l'indice de réfraction lorsqu'elle est applicable, donne néanmoins des résultats valables.

Lors de l'examen des résultats des essais effectués en présence de dioxane et de diméthylformamide, nous avons pu constater une différence assez sensible dans les vitesses de méthanolyse et d'éthanololyse des triglycérides homogènes.

Les résultats sont transcrits dans le tableau XXXVII; ils mettent en évidence une légère supériorité de la méthanolyse sur l'éthanololyse des triglycérides homogènes. La limite de réaction permet de calculer les constantes qui sont en rapport avec celles d'estérification en milieu homogène des acides gras présents au sein des glycérides. L'estérification est effectuée par les méthanol, éthanol, glycérol, alcools intéressés.

La constante K d'alcoololyse est exprimée par le rapport des constantes K' et K'' d'estérification des alcools présents dans la réaction, K' et K'' étant obtenus par réaction sur l'acide gras constitutif des esters intéressés.

.../

/...

TABLEAU XXXVII

METHANOLYSE ET ETHANOLYSE DES TRIGLYCERIDES SIMPLES A 85° C
EN MILIEU HOMOGENE.

TRIGLYCERIDES	DIMETHYLFORMAMIDE				DIOXANE						K
ET	2 mois	7 mois		K	2 mois		3 mois		4 mois		
ALCOOLS		% Est.	I.OH		% Est.	I.OH	% Est.	I.OH	% Est.	I.OH	
METHANOL TRILAURIDE ETHANOL	Après ce temps les %				73,8	30,6	72,9	30,2			7,3
METHANOL TRIPALMITIDE ETHANOL	d'esters obtenus sont faibles				57		72,1	21,2			6,6
METHANOL TRISTEARIDE ETHANOL	et les esters bruts				49		68,8	30,4			4,86
METHANOL TRIOLEIDE ETHANOL	difficile- ment dis- tillables	69,9	28	5,4			56	68,4	70,9	24,2	5,9
		64,8	33,6	3,5			50	41,1	67	28,1	4,1

Les distillats ne présentent pas d'indice d'hydroxyle.

Les quantités d'esters bruts nécessitées par le dosage du rendement en esters et de l'indice d'hydroxyle, ne nous ont pas permis de déterminer avec suffisamment de précision les teneurs en mono, di et triglycérides présents à l'équilibre.

.../

CHAPTER IV

ALCOOLYSE DE QUELQUES CORPS GRAS D'ORIGINE VEGETALE

[illegible]

Les résultats obtenus précédemment nous ont encouragés à poursuivre les essais en appliquant la méthanolyse et l'éthanololyse à plusieurs huiles d'origine végétale, dans des conditions similaires à celles utilisées dans l'étude de l'alcoololyse de l'huile de palme (chapitre II) et des glycérides purs (chapitre III). L'alcoololyse a été effectuée par catalyse acide en présence de faibles quantités d'alcool, voisines des quantités théoriques.

Les différents corps gras étudiés sont presque tous constitués par des glycérides renfermant des acides à longue chaîne carbonée tels les acides oléique, laurique, palmitique, stéarique. De ce fait, il était possible de prévoir des rendements semblables à ceux obtenus lors des essais précédents.

L'intérêt de ces opérations réside dans le fait que l'alcoolyse des corps gras par des quantités réduites d'alcool avoisinant l'équation théorique, en présence de catalyseur acide, présente un double but technique et économique. Il est possible de réduire la quantité de calories nécessaire à une réaction suffisamment rapide, à des températures de 80 à 120° C; d'autre part l'utilisation de quantités théoriques d'alcool rend inutile sa récupération, opération classique de presque toutes les préparations industrielles des esters gras. Il est à noter également la facilité d'obtention du glycérol libéré (simple décantation) qui, est d'un intérêt indéniable surtout lorsque le glycérol décanté se trouve être très concentré, l'excès d'alcool étant peu important. Nous avons toujours obtenu des rendements importants en esters dans les opérations effectuées sous pression et agitation (essais en autoclave).

Pour cette étude sur l'alcoolyse des corps gras naturels, nous avons effectué les essais de trois façons différentes :

- A) Essais en tubes scellés
- B) Essais en autoclave
- C) Essais par vaporisation des alcools.

A.- ESSAIS EN TUBES SCELLES

Nous avons constaté que l'alcoolyse par le méthanol et l'éthanol des triglycérides étudiés se produit avec de bons rendements en esters si la réaction est catalysée par les acides sulfoniques. Pour confirmer ces résultats, nous avons étendu l'étude à l'alcoolyse des huiles de purghère, de palmiste, d'arachide, de lin, de coton, de ricin. A cet effet, nous traitons ces diverses huiles par une, deux, trois fois les quantités théoriques d'alcools absolus, 0,54 N d'acide paratoluène sulfonique, et nous déterminons au bout de 24 heures, les quantités d'esters formés suivant les techniques décrites précédemment.

Les résultats obtenus sont transcrits dans le tableau XXXVIII, figures 27 & 28.

De manière à calculer les quantités d'alcools absolus à mettre en réaction, nous avons fixé le poids moléculaire moyen des différentes huiles étudiées à partir de leur indice de saponification (tableau XXXIX).

TABLEAU XXXIX

INDICES DE SAPONIFICATION ET D'ACIDE DES HUILES VEGETALES TRAITEES

Huiles	Indice sapo.	Indice d'acide	Huiles	Indice sapo.	Indice d'acide
Lin	I97	< I	Coton	I96	< I
Ricin	I9I	< I	Purghère	I98	< I
Arachide	I74	< I	Palmiste	250	< I

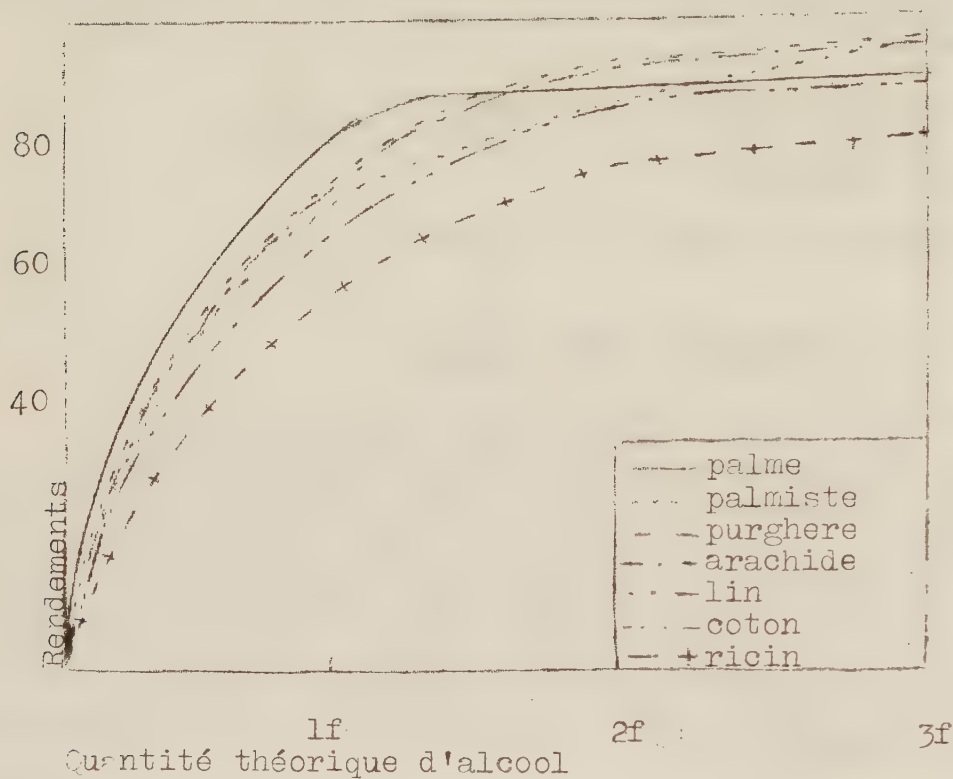


FIGURE 27

ETHANOLYSE DE QUELQUES HUILES VEGETALES EN 24 HEURES

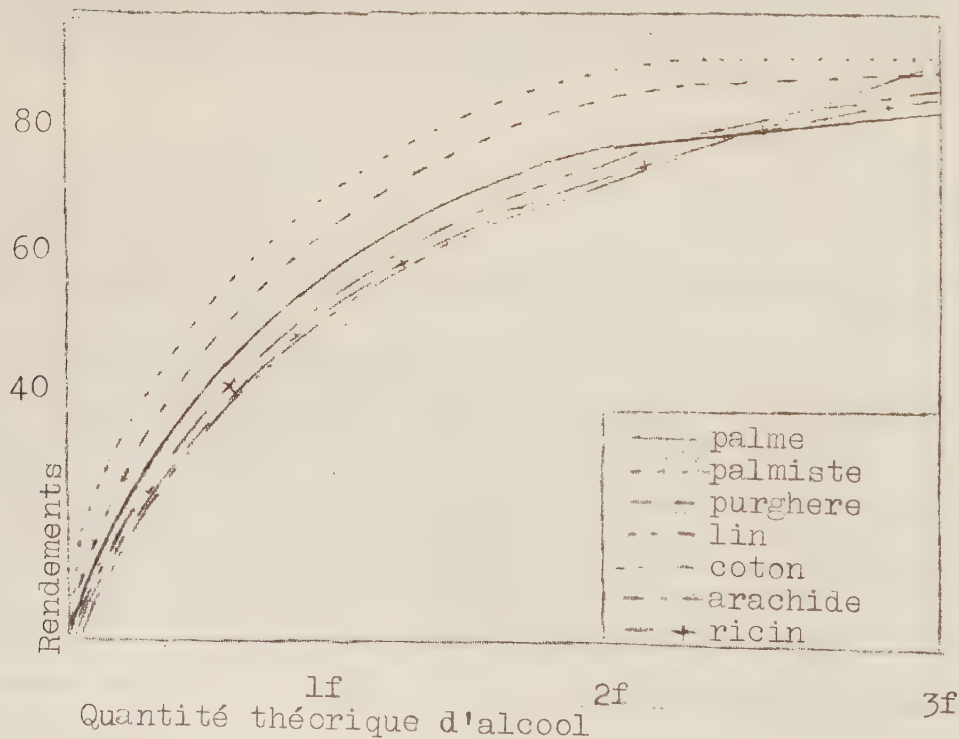


FIGURE 28

METHANOLYSE & ETHANOLYSE
de

TABLEAU XXXVIII DIFFERENTES HUILES VEGETALES

Durée : 24 heures

Quantité de méthanol et d'éthanol par rapport à la théorie	% d'esters formés			
	1 fois	2 fois	3 fois	
Nature de l'huile :	78	87	90	Méthanol
PALME	76	83	87	Ethanol
PALMISTE	70	91	95	Méthanol
	80	95	96	Ethanol
PURGHÈRE	74,5	94	95	Méthanol
	76	95	96	Ethanol
ARACHIDE	69	95	96	Méthanol
	66	89,5	94	Ethanol
LIN	69	89	92,5	Méthanol
	65	92	94	Ethanol
COTON	66	91	94,5	Méthanol
	70	92	95	Ethanol
RICIN	57	70	80	Méthanol
	62	90	92	Ethanol

/...

Nous constatons que les résultats obtenus pour ces diverses huiles alcoolysées par le méthanol et l'éthanol présentent des différences particulièrement dans l'emploi des quantités théoriques d'alcool nécessaires à la réaction.

Il est à noter que plus la matière grasse est insaturée, moins le rendement en esters est élevé, ce qui confirme les résultats antérieurs obtenus ainsi que les travaux de plusieurs auteurs parmi lesquels ceux de TOYAMA, CHOWDHURY, TAKANO (24, 33, et 77).

D'autre part, l'huile de ricin du fait de sa solubilité dans l'alcool voit son rendement en esters s'abaisser, le milieu étant plus homogène, et les lois d'action des concentrations s'appliquent partiellement dans ce cas particulier.

Il y a peu de différence à signaler entre les rendements des opérations effectuées par le méthanol et l'éthanol, du fait que l'on se trouve en milieu hétérogène, néanmoins quelques différences apparaissent dans l'emploi d'une fois la quantité théorique d'alcool.

Industriellement, il est rare de se trouver dans des conditions opératoires similaires, les matières grasses traitées ayant généralement un indice d'acide plus élevé. Or, comme nous l'avons vu, l'acidité des corps gras, prend une importance très grande dans l'alcoololyse par des quantités théoriques d'alcool, gêne l'obtention d'esters neutres tout en diminuant sensiblement les rendements.

Il est nécessaire dans ce cas d'effectuer deux estéro-alcoolyses consécutives, pour obtenir des rendements en esters neutres satisfaisants.

B.- ESSAIS EN AUTOCLAVE

Les essais réalisés en autoclave sont venus confirmer ces résultats. Ils ont été effectués dans le but de connaître les rendements possibles d'opérations semi-industrielles. Seule, la méthanolyse a été appliquée sur les huiles de palme, de purghère, et de palmiste. Les résultats obtenus sont transcrits dans le tableau XXXX..

.../

METHANOLYSE DE QUELQUES HUILES VEGETALES
(opération en autoclave)

Huile	Poids	Acidité %	Catalyseurs	Méthanol	Vit. d'agitation	Temps de chauff.	Pression	Température	Rendement
PALME	2 kg	1,5 %	<u>4% p-toluène sulf. alcool</u> 0,8 %/huile	500 ml	50 T/M	10 h.	2 kg	100 C	86 %
	3 kg	1,5 %	4% H ₂ SO ₄ /alcool	750 ml	50 T/M	10 h.	2 kg	100°C	62 %
PURGHORE	3 kg	1 %	4 % SO ₄ H ₂ /alcool 0,8 %/huile	500 ml	50 T/M	10 h.	2 kg	100°C	74 %
	3 kg	1 %	<u>2 % p-toluène sulf. alcool</u> 0,4 %/huile	750 ml	50 T/M	10 h.	2 kg	100°C	90 %
	3 kg	1 %	2 % p-toluène sulf.	750 ml	50 T/M	<u>6 h.</u>	2 kg	100°C	70 %
PALMISTE	3 kg	1 %	<u>2 % p-toluène sulf. alcool</u> 0,4 %/huile	750 ml	50 T/M	10 h.	2 kg	100°C	85 %
	3 kg	1 %	dito	750 ml	50 T/M	3 h.	2 kg	100°C	70 %
	3 kg	1 %	dito.	750 ml	50 T/M	6 h.	2 kg	100°C	75 %

I - CONDITIONS OPERATOIRES.

HUILES - L'alcoolyse a été réalisée sur des huiles de provenance industrielle et possédant un indice d'acide assez faible : 6 à 8 représentant un % d'acidité exprimé en acide oléique inférieur à 4 %.

Nous avons vu dans le deuxième chapitre que l'acidité grasse au cours de l'alcoolyse n'était réduite que de moitié lors de cette opération pour des rendements en esters variant de 80 à 90 %. Dans les essais effectués en autoclave, le même phénomène s'est reproduit.

ALCOOL - Les quantités d'alcool méthylique employées ont été de 1,7 fois la quantité théorique, soit 750 ml pour 3 kg d'huile traitée.

Le catalyseur est l'acide paratoluène sulfonique employé à raison de 2 ou 4 % par rapport à l'alcool.

Nous verrons dans les résultats que les quantités d'alcool employées n'ont pu être réduites au-dessous de 1,7 fois la quantité théorique, étant obligés d'effectuer la réaction en présence d'un léger excès de réactif pour parer à toute élimination possible, qui serait due à des fuites du presse-étoupe de l'autoclave.

Il est certain qu'avec des appareils présentant une étanchéité parfaite, on pourrait abaisser sensiblement les quantités d'alcool nécessaires jusqu'à des quantités voisines de la théorie. Les opérations que nous avons effectuées en tubes scellés de 300 gr. en sont témoins.

CATALYSEURS - Les essais ont porté sur l'acide sulfurique et sur l'acide paratoluène sulfonique employés comme catalyseurs. Ils confirment les résultats précédemment obtenus en tubes scellés.

Acide sulfurique : 4 % par rapport à l'alcool, soit 0,8 % par rapport à l'huile.

Acide paratoluène sulfonique : 2 % par rapport à l'alcool soit 0,4 % par rapport à l'huile.

TEMPERATURE ET PRESSION - La température à laquelle a été porté l'autoclave est de 100° C, la pression observée au manomètre était voisine de 2 kg.

Nous avons obtenu par cette méthode des rendements très intéressants transcrits dans le tabl. XXXX particulièrement pour la méthanolyse de l'huile de palmiste si l'on considère les temps nécessaires pour les obtenir.

C. - ESSAIS PAR VAPORISATION DES ALCOOLS

L'alcoolyse des corps gras par le méthanol et l'éthanol employés à l'état de vapeur est beaucoup plus rapide.

Comme nous l'avons vu, la vitesse de remplacement du glycérol des glycérides par les alcools primaires à chaîne carbonée courte est notablement accrue si l'on opère à des températures supérieures à celles des températures d'ébullition des alcools et sous agitation. L'alcoolyse alcaline, qui s'effectue à la température ordinaire avec une vitesse déjà considérable, serait intéressante si elle ne présentait pas un grave inconvénient, celui de ne s'appliquer qu'à des corps gras neutres, ou très faiblement acides.

Pratiquement, pour diminuer les pertes dues à la formation de savons et aux entraînements d'esters au cours de leur lavage, on est conduit à raffiner préalablement les corps gras traités. De ce fait la réaction d'alcoolyse appliquée aux huiles brutes semble être nécessairement effectuée par catalyse acide. Le mode opératoire mis au point en utilisant des alcools vaporisés, employés à pression atmosphérique à des températures très supérieures à leur point d'ébullition, semble être la solution la plus intéressante.

Avec le dispositif décrit antérieurement, nous avons étudié sur des huiles neutres l'alcoolyse comparée réalisée par le méthanol, en présence d'acide paratoluène sulfonique. La quantité de catalyseur ne pouvant plus être calculée par rapport à l'alcool, nous en avons utilisé 0,8 % par rapport à la quantité d'huile traitée. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau XXXXI, traduits en courbes dans la figure 29.

D'autre part, nous avons étudié l'alcoolyse de l'huile de coprah neutre par différents alcools à bas poids moléculaire (tableau XXXXII figure 30).

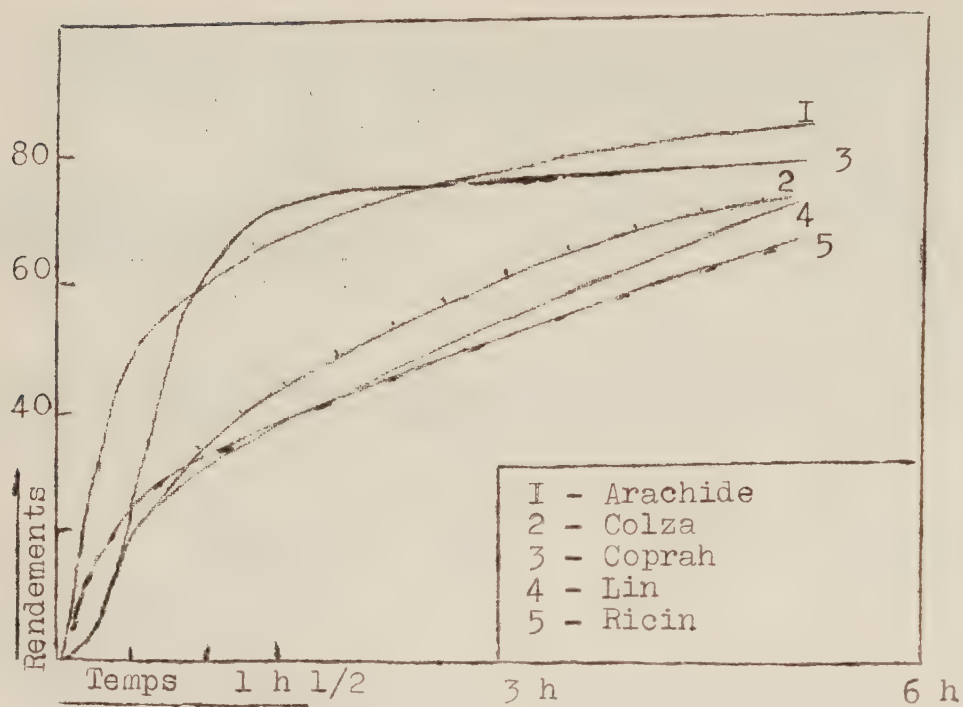


Figure 29

ALCOOLYSE EN PHASE VAPEUR DE L'HUILE DE COPRAH

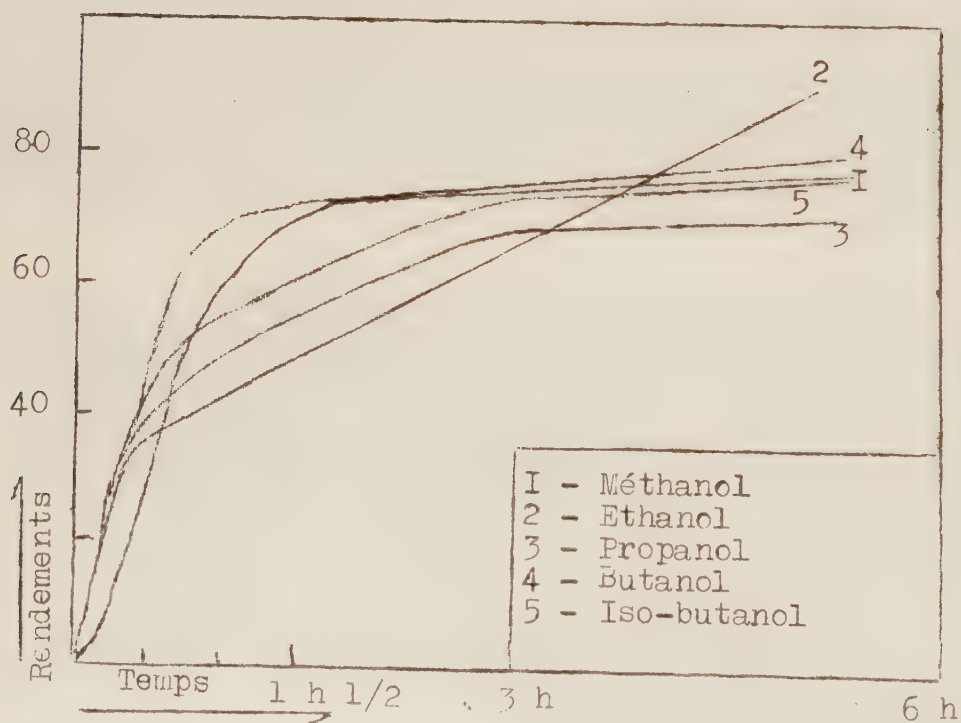


Figure 30

METHANOLYSE DE QUELQUES HUILES PAR LE METHANOL
EN PHASE VAPEUR EN PRESENCE D'ACIDE P.T.S.

TABLEAU XXXXI

(0,8 %/huile à 120°C)

H u i l e	T e m p s						
	1/4 h.	1/2 h.	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	5 h.
	%	%	%	%	%	%	%
Arachide	27	51	58	67	75	82	82
Lin	5	22	30	43	52	63	73
Colza	5	20	34	40,5	60	70,5	73
Ricin	--	--	34	42	48	57	65
Coprah ...	5	25	64	72	77	77,5	78

TABLEAU XXXXII ALCOOLYSE DE L'HUILE DE COPRAH PAR DIFFERENTS
ALCOOLS à 120° C.

Alcool employé	T e m p s						
	1/4 h.	1/2 h.	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	5 h.
	%	%	%	%	%	%	%
Méthanol..	5	25	64	72	77	77,5	78
Ethanol ..	25	37	43	48,5	67	76	88
Propanol..	29	40	47	58	67	69	70
Butanol ..	20	49	60	72	73	76	80
Isobutanol	23	44	51	64	74	77	78

Il est observé, dans l'alcoolyse de l'huile de coprah par le propanol, une réactivité inférieure de cet alcool par rapport aux autres alcools étudiés, constatation rejoignant les observations faites par MARKLEY (121) au cours de l'alcoolyse alcaline par le propanol.

La méthanolyse de l'huile d'arachide à 120 et 180° C (tableau XXXXIII figure 30) laisse apparaître à cette dernière température une vitesse et une limite de réaction beaucoup plus faibles.

TABLEAU XXXX III

METHANOLYSE DE L'HUILE D'ARACHIDE A DIFFERENTES TEMPERATURES

Température	1/4 h.	1/2 h.	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	5 h.
120° C	27 %	51 %	58 %	67 %	75 %	82 %	82 %
180° C	24 %	30 %	47 %	52 %	52 %	53 %	53 %

Il semble que la réaction soit limitée dans ce cas par la réaction inverse : glycérolyse. Nous avons souligné l'influence du glycérol libéré sur l'équilibre de la réaction; en éliminant celui-ci on observe une augmentation sensible du rendement en esters (tableau XXXXIV).

Le catalyseur étant soluble dans le glycérol éliminé, on a réintroduit une nouvelle quantité de catalyseur identique à la première, de manière à se trouver dans les conditions opératoires initiales.

TABLEAU XXXXIV

INFLUENCE DE L'ELIMINATION DU GLYCEROL
METHANOLYSE DE L'HUILE D'ARACHIDE A 120° C

	T e m p s			
	1/4 h.	1/2 h.	1 h.	2 h.
Sans élimination de glycérol	27 %	51 %	58 %	64 %
Avec élimination de glycérol après 1 heure	25 %	50 %	56 %	75 %

ESTERO-ALCOOLYSE

L'estéro-alcoolyse d'un mélange à 50 % d'acides gras de coprah et 50 % d'huile de coprah neutre présentant les caractéristiques suivantes :

- indice de saponification 250
- indice d'acide 125

a donné les résultats traduits dans le tableau XXXXV.
fig. 32.

D'après les résultats obtenus au cours de ces estéro-alcoolyse et alcoolyse effectuées par les alcools sous forme de vapeurs, il semble que la réactivité d'un alcool vis-à-vis des glycérides est d'autant plus élevée que sa réactivité vis-à-vis des acides gras est plus faible. En ce qui concerne l'estéro-alcoolyse, on obtient par cette méthode dans un temps très court un produit pratiquement neutre et un rendement en esters élevé du fait de l'élimination de l'eau formée qui, d'une part ne modifie pas l'équilibre, et, d'autre part, ne vient pas diminuer le degré de l'alcool réagissant. L'élimination du glycérol au cours de l'alcoolyse assure un meilleur rendement en esters.

ESTERO-ALCOOLYSE D'UN MELANGE A 50 % D'ACIDES GRAS DE COPRAH ET D'HUILE NEUTRE PAR LES VAPEURS DE METHANOL A 120° C. - CATALYSEUR ACIDE PARATOLUENE SULFONIQUE 0,8 % PAR RAPPORT A L'HUILE -

Temps	1/4 h.	1/2 h.	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	5 h.
I.A. esters bruts	% 20,6	% 7,7	% 3,5	% 2,1	% 2,1	% 1,8	% 1,7
Taux de distillation	66	79	89	84	82	82	83
% d'esters formés	60	76	86	82	80	81	82
Taux d'estérification	84	94	97	98	98	99	99
Taux d'alcoolyse	36	58	75	66	62	63	65

TABLEAU XXXXV

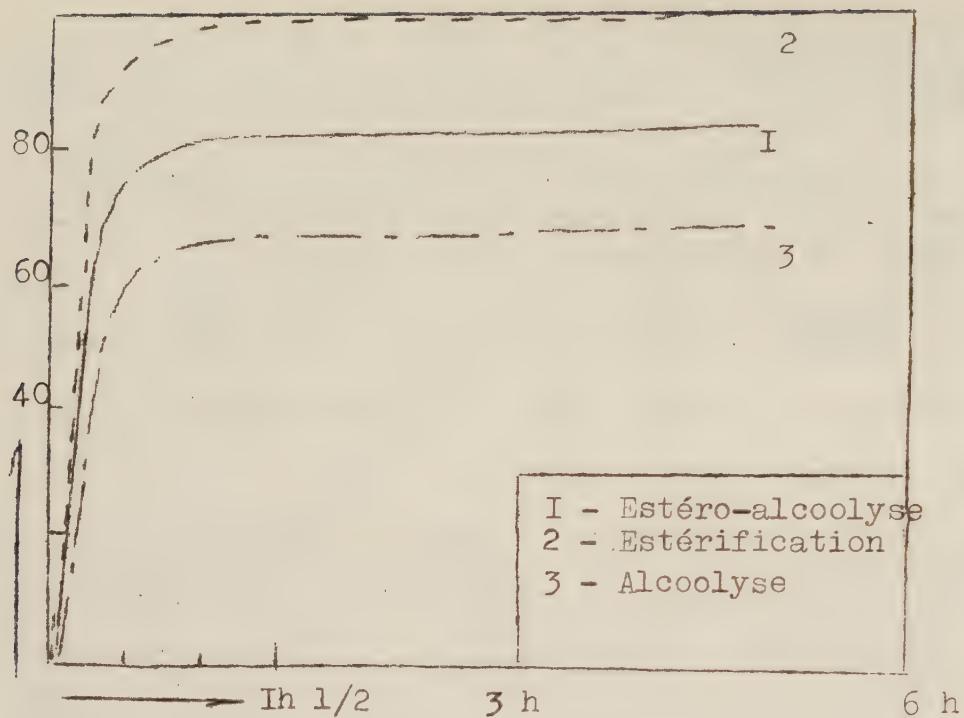


Figure 32

ESTERO-ALCOOLYSE par le METHANOL
en PHASE VAPEUR à 120° C

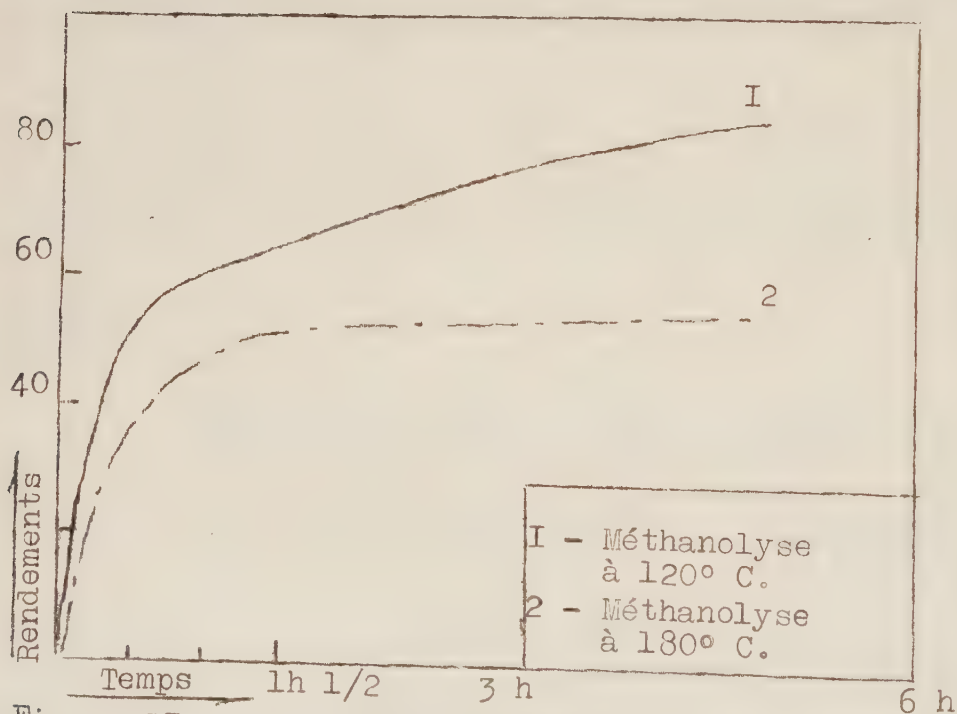


Figure 31

METHANOLYSE DE

L'HUILE D'ARACHIDE EN PHASE VAPEUR

CHAPITRE V

SEPARATIONS DES CONSTITUANTS MAJEURS DES CORPS GRAS PAR PRESSAGE DE LEURS ESTERS

---:---:---:---:---:---:---:---:---:---:---:---:---:---:---:---

A.- INTRODUCTION

Malgré l'intérêt suscité par l'alcoolyse auprès de nombreux chercheurs, l'industrie des corps gras n'a pas ou peu utilisé les différents procédés proposés. Cette réaction, même appliquée à l'extraction du glycérol combiné au sein des huiles et graisses naturelles, n'a pas été adoptée industriellement (122).

Parmi les utilisations des esters à bas poids moléculaire dérivés des corps gras, une des plus importantes (3.) est la possibilité de remplacer le gas-oil dans les moteurs Diesel, mais seule une pléthore des corps gras autoriserait ce débouché jusqu'à présent peu exploité.

La distillation des esters des huiles et graisses est à la base de méthodes d'analyse et de détermination de structure de ces composés naturels, la première étude sur ce sujet ayant été faite par HALLER (8).

La majorité des huiles et graisses animales et végétales sont en général le résultat de la combinaison d'acides gras saturés ou non, à chaîne linéaire ou ramifiée sur des alcools, en particulier, sur les glycérols. On rencontre parfois d'autres constituants dont les principaux, quantitativement, sont des carbures ou des alcools non combinés.

Il est fréquent, après l'extraction ou le stockage dans de mauvaises conditions, des huiles et graisses de provenance animale et végétale, de voir se développer en leur sein une certaine acidité due à une transformation chimique ou à une dé-

composition enzymatique. La composition des corps gras est, de ce fait, très variable même pour les huiles d'origine identique.

Aussi, l'industrie chimique cherche-t-elle par différentes méthodes à parfaire la régularité de la composition des corps gras naturels, soit en opérant des transformations de structure, soit en les fractionnant. C'est ainsi qu'a pris naissance l'extraction aux solvants sélectifs.

Les trois ts recherchés dans l'extraction aux solvants sélectifs (123) : désacidification, décoloration, fractionnement des différents groupes d'acides gras et de leur composés peuvent être obtenus également par d'autres méthodes.

L'alcoolyse appliquée aux corps gras permet d'obtenir des résultats identiques. Aussi, de nombreux auteurs ont-ils tenté de séparer les constituants des huiles et graisses soit pour les revaloriser, soit pour en extraire des produits appréciés qu'elles renferment en petites quantités (certains insaponifiables).

La séparation des constituants majeurs des corps gras par pressage de leurs esters est basé sur l'observation faite que, presque tous les esters d'alcools à bas poids moléculaire des acides gras constitutifs des huiles et graisses, laissent séparer, au cours de leur stockage à des températures appropriées, certains groupes de leurs constituants. Cette séparation est due à une véritable cristallisation de certains d'entre eux au sein même de la masse.

B.- SEPARATION DES ESTERS PAR PRESSAGE

La séparation des constituants majeurs des corps gras a, comme nous l'avons dit, intéressé de nombreux auteurs et la plus jeune en date, la plus spectaculaire aussi est celle dite d'extraction aux solvants sélectifs qui, en fait, est une extension des méthodes de séparation et de raffinage des huiles de pétrole.

Le nombre des glycérides homogènes ou mixtes constituant les huiles et graisses naturelles est trop élevé pour qu'on puisse par des méthodes physiques simples séparer totalement les différents constituants renfermés dans ces huiles. La méthode de séparation des esters par pressage après cristallisation à température appropriée des esters bruts ou raffinés permet d'obtenir certains groupes de constituants. La séparation de certains esters au sein du milieu peut s'expliquer par une différence

importante de leurs points de fusion respectifs et à une faible solubilité des esters entre eux à certaines températures. La méthode de séparation des esters après alcoolyse permet par ailleurs la récupération du glycérol au cours de la réaction et ce dans de bonnes conditions pour l'obtention d'un glycérol à haute concentration (simple décantation). Ce fait bien connu a déjà donné lieu à de nombreux brevets et publications.

Il est possible de séparer les esters méthyliques saturés des huiles et graisses naturelles de leurs esters méthyliques non saturés, de même les esters éthyliques à bas poids moléculaire de ceux à poids moléculaire plus élevé.

Cette méthode peut s'appliquer à des huiles brutes ou raffinées, l'estéro-alcoolyse faisant disparaître en partie l'acidité au cours de la réaction.

Nous avons constaté d'autre part que, dans tous les cas, les liquides extraits sont très colorés tandis que les concrets sont de teinte très claire allant même jusqu'au blanc. Si l'on examine les points de fusion des esters d'alcool à bas poids moléculaire des acides gras couramment rencontrés dans les huiles et graisses naturelles, il est facile de constater (TABLEAU XXXXVI) que les esters méthyliques des acides gras saturés : laurique, myristique, palmitique, stéarique, ont des points de fusion plus élevés que les esters non saturés du même alcool : oléique, linoléique, qui sont, en général, liquides à température ordinaire.

Tandis que les esters éthyliques de ces mêmes acides saturés présentent une rupture de 20° C. dans la suite de leur point de fusion (l'ester laurique ayant un point de fusion de -10° C.) le myristate d'éthyle possède un point de fusion de $+12,3^{\circ}$ C. Ceci donne une assez forte différence dans les points de fusion respectifs des esters d'acides gras considérés à haut et bas poids moléculaire. (TABLEAU XXXXVI).

Les différents acides gras renfermés dans quelques huiles et graisses naturelles et leurs proportions respectives (TABLEAU XXXXVII) permettraient d'envisager que pour un bon nombre de graisses et d'huiles, il serait relativement facile de séparer les saturés et non saturés ainsi que les bas poids moléculaires par rapport aux constituants à poids moléculaire plus élevé par pressage des esters appropriés.

Nous avons noté la parution d'un brevet (65) sur un procédé identique préconisant la transformation des corps gras en esters éthyliques pour la séparation des constituants saturés et non saturés.

POINTS DE FUSION
DE QUELQUES ESTERS D'ACIDES GRAS SUPERIEURS (124)

Acide	Méthyle	Ethyle	Propyle
Caprilique	-41°C	-43,1°C	-45°C
Caprique	-18°C	-20,9°C	-26°C
Laurique	5,5°C	-10°C	- 6°C
Myristique	18,8°C	12,3°C	5°C
Palmitique	30,6°C	24,4°C	20°C
Stéarique	39,1°C	33,9°C	30°C
Oléique	-40°C		liq.
Linoléique	Liq.	Liq.	

TABLEAU XXXXVII

PROPORTIONS DES ACIDES GRAS
CONSTITUANT QUELQUES HUILES & GRAISSES (125-126- 127)

H u i l e	Caproïque	Caprylique	Caprique	Laurique	Myristique	Palmitique	Stéarique	Oléique	Linoléique	Arachidique	Lnocérrique
Palme					1 à 5,9	32,3 à 45,1	2,2 à 6,4	38,6 à 52,4	5 à 11,3		
Olive					0,5/ 1,2 1	9,1/ 15,6 9,9	1/ 3,3 2,1	64,6/ 84,4 79,2	7,1/ 15 6,9	0,1/ 0,9 0,2	
Arachide					0,4/ 0,5	6,3/ 11,4 7,2	3/ 6,3 5,5	42,3/ 71,5 56,7	13/ 33,4 23,2	5,1 4	7,3 3
Coprah	0,3/ 0,8 0,5	5,4/ 9,5 6,9	4,5/ 9,7 6,5	44,3/ 52,1 43,2	13,3/ 18,5 19,5	7,5/ 10,5 7,7	1/ 3,2 2,5	5/ 8,2 10,1	0/ 2,6 2,7		
Palmiste		3/4 3	3/7 4,5	46/52 51	14/17 15,5	6,5/9 7	1/2,5 1,8	13/19 16,2	0,5/2 1		
Lard					1	27	12	43	6		
Suif					4	28	20	45	2		

Les résultats relatés dans leurs exposés n'accusent pas une séparation aussi efficace que dans le cas du pressage des esters méthyliques que nous avons réalisé.

I - SEPARATION DES ESTERS METHYLIQUES SATURES ET NON SATURES :

a) Solubilité des myristate, palmitate, stéarate de méthyle dans l'oléate de méthyle :

Préparation des esters purs :

Les myristate, palmitate, stéarate et oléate de méthyle ont été obtenus à partir des esters méthyliques totaux d'huile de palme et de palmiste par distillation dans l'appareil de Longenecker (107) après une première séparation par pressage. Le distillat de la partie oléique des esters de palme traités a subi une série de cristallisations dans l'acétone pour éliminer les linoléiques et les saturés qu'il contenait selon la méthode de Swern Knight et Findley (109). Les esters obtenus présentent les caractéristiques suivantes (tableau XXXXVIII).

CARACTERISTIQUES DES ESTERS METHYLIQUES PURS

TABEAU XXXXVIII

E s t e r s	I.A.	I.S.	I.I.	N _D 50	P.F.
Myristate de méthyle	nul	231	nul	1,4260	+19°C
Palmitate de méthyle	-	207	-	1,4303	+30°C
Stéarate de méthyle	-	188	-	1,4337	+38/+39°C
Oléate de méthyle .	-	192	85	1,4402	<u>P.C.</u> -40°C

Mesures des solubilités :

Les esters myristique, stéarique et palmitique sont fondus et dissous par petites quantités dans l'oléate de

méthyle, puis le mélange de chaque ester est abandonné dans une enceinte à température auto-réglable pendant 24 heures à la température de la mesure. On note au bout de ce temps une cristallisation des saturés dans l'ester non saturé. Dans le cas où il n'est pas observé de cristallisation on effectue des ajouts d'esters saturés dans l'ester oléique. Ces ajouts sont effectués toutes les 24 heures jusqu'à ce que l'on observe un dépôt de cristaux d'esters saturés. Il est évident qu'après chaque remontée en concentration en esters saturés les mélanges sont portés à une température supérieure au point de fusion de l'ester saturé puis agités. Ils sont ensuite refroidis très lentement jusqu'à la température de la mesure.

Lorsqu'il y a saturation du milieu, on prélève dans la partie supérieure des tubes de cristallisation quelques gouttes de la solution de l'ester saturé dans l'oléate de méthyle à l'aide d'une pipette à bec très fin de manière à ne pas toucher aux cristaux déposés.

Il est pris l'indice de réfraction de ces solutions recueillies. La connaissance des indices de réfraction des esters purs ainsi que ceux des mélanges permet de déterminer facilement la concentration en esters saturés des solutions. Cette méthode nous a permis de recueillir les résultats transcrits dans le tableau XXXIX Figure 33).

b) Préparation des esters au pressage :

La préparation des esters peut être réalisée suivant la méthode classique par alcoololyse avec une fois et demi la quantité théorique d'alcool nécessaire à la réaction sur les huiles et graisses à traiter. L'opération est effectuée en autoclave à agitation à 100°C pendant 3 à 10 heures, en présence de 0,8 % d'acide paratoluène sulfonique par rapport à l'huile. Les résultats des méthanolyses effectuées sont donnés dans le tableau L.

Le glycérol est décanté du milieu réactionnel. Les esters bruts sont lavés et séchés; il est ensuite déterminé leur taux en ester, par distillation d'une partie aliquote.

De manière à observer si l'alcoololyse partielle favorise la séparation des différents groupes de glycérides, des esters bruts sont mélangés avec diverses quantités d'huile ayant servi à leur préparation, dans le but d'obtenir des mélanges à taux déterminé d'esters. Ces mélanges subiront ensuite des pressage à diverses températures.

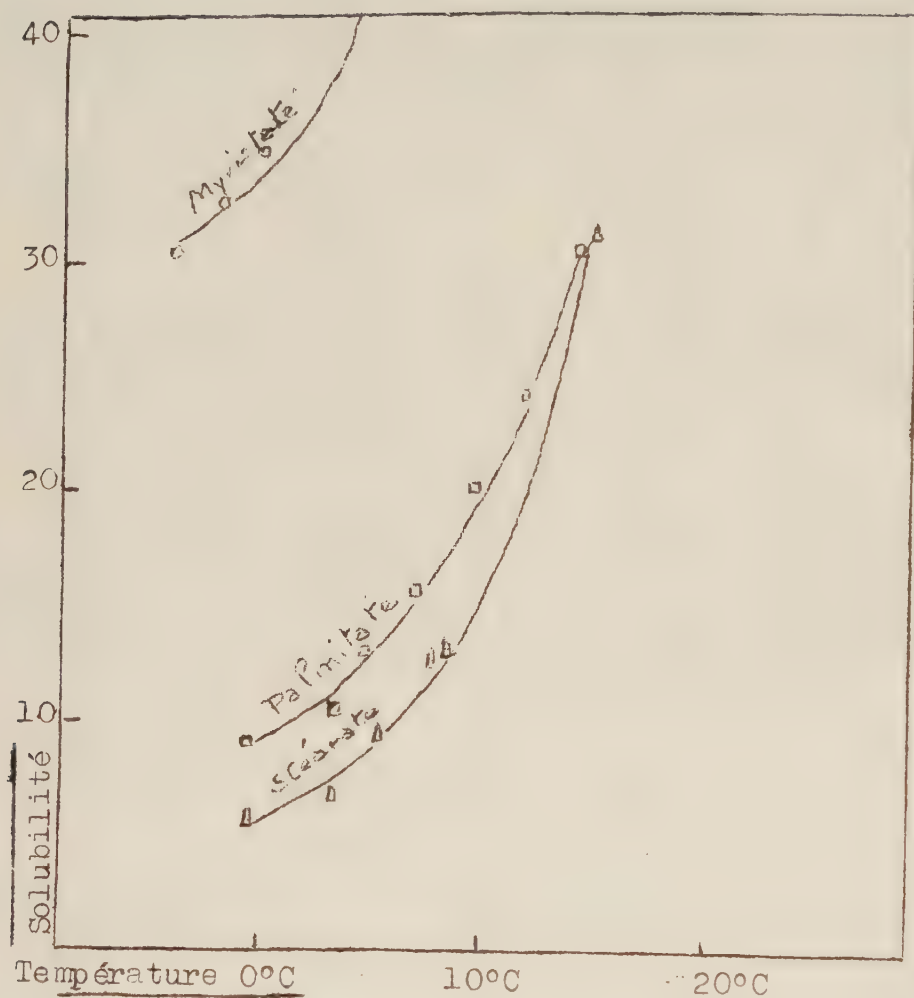
TABLEAU XXXXLX

SOLUBILITE DES ESTERS METHYLIQUES D'ACIDES GRAS
SATURES DANS L'OLEATE DE METHYLE

	Température de filtration	Np 50 du filtrat	gr. d'esters saturés (+)
Myristate de méthyle	-5°C,5	1,4357	32,3
	-3°C	1,4354	34
	0°C,3	1,4351	36
	+5°C	1,43395	44
	+9°C	1,43295	51
Palmitate de méthyle	-1°C	1,4392	10
	+3°C	1,4391	11
	+6°C,5	1,4385	17
	+9°C	1,4381	21
	+12°C	1,4377	25
	+14,5°C	1,4371	31
Stéarate de méthyle	-1°C	1,4398	6
	+3°C	1,4396	8
	+5°C	1,4395	10
	+8,5°C	1,4393	14
	+9,5°C	1,4392	15
	+15°C	1,4381	33

(+) gr. d'esters saturés dissous dans
100 gr. de mélange.

.../



SOLUBILITE DE QUELQUES ESTERS METHYLIQUES SATURES
 DANS L'OLEATE DE METHYLE
 GRAMMES D'ESTERS DISSOUS DANS 100 GRAMMES DE MELANGE

TABLE U L.

METHANOLYSE DE QUELQUES CORPS GRAS

Huile ou graisse	Acide PTS % cataly- seur/huile	Méthanolysé en autoclave			
		Temps	Tempé- rature	Rendement	Glycér obtenu
Palme	0,8 %	10 h.	100°C	86 %	11 %
Lard	-	-	-	83 %	8 %
Suif	-	-	-	85 %	9 %
Graisse de poisson	-	-	-	80 %	7 %
Arachide	-	-	-	90 %	10 %

c) Stockage des esters et cristallisation :

Les esters bruts lavés et séchés sont stockés à des températures variant entre 0 et 10°C de manière à favoriser la cristallisation. Après des temps déterminés, 24 h. environ, on obtient des masses cristallines facilement pressables. Dans le cas de pressage des esters totaux il est préalablement effectué une distillation de manière à obtenir des produits à 100 % d'esters.

d) Pressage :

Les masses cristallines obtenues sont placées dans des poches de toile et pressées soit dans une presse à vis soit dans une presse hydraulique, celles-ci étant placées dans une enceinte mise à température. Les pressages sont effectués à température fixe. (Tableaux LI. LII. LIII. LIV).

e) Caractéristiques du matériel utilisé pour le pressage :Presse hydraulique :

Constructeur : Martignon

Système hydraulique vertical.

Un plateau fixe et un plateau mobile composent la presse, le plateau mobile étant actionné par un système hydraulique à main.

Un manomètre gradué de 0 à 300 kg/cm² indique la pression exercée au cours du travail. La pression maximum, pour la résistance de l'appareil, ne doit pas dépasser 150 kg/cm².

Les poches renfermant les esters à presser sont formées de toiles à filtre très résistantes, d'épaisseur de 2 à 3 mm. Après remplissage, elles sont placées par superposition entre des claies en bois. La pression au début est exercée lentement pour éviter les déplacements malencontreux de la pile de claies et de poches ainsi que pour éviter une mauvaise séparation et une rupture des toiles.

Au fur et à mesure de l'écoulement de la partie liquide, la pression est augmentée jusqu'au maximum puis maintenue jusqu'à la fin de l'extraction.

Presse de laboratoire à vis :

La presse de laboratoire utilisée est du type presse à fruits dans laquelle on a remplacé le corps cylindrique métallique perforé de faible épaisseur par un corps cylindrique de 3 à 4 mm d'épaisseur obturé à sa partie inférieure par un disque de même épaisseur soudé. L'ensemble est perforé de trous de 3 mm de diamètre en centimètre, sur l'ensemble de la surface. Le diamètre intérieur du corps cylindrique est de 3 cm supérieur à celui du diamètre du disque de pression actionné par la vis de presse terminée par un volant. L'ensemble est fixé sur un socle de bonne résistance. La poche renfermant les esters est placée dans le corps cylindrique, les extrémités de la toile à l'ouverture sont refermées sur elles-mêmes et la pression est exercée par le plateau solidaire du volant. La partie liquide est recueillie au bas de l'appareil dans une coupelle tarée.

Dans le but de déterminer, comme nous l'avons dit, si la présence en quantités importantes d'esters à bas poids moléculaire dans les huiles ou graisses favorisait la séparation des constituants saturés et non saturés par cristallisation et pressage, nous avons confectionné des mélanges à concentration déterminée en esters méthyliques. Après cristallisation, nous avons effectué le pressage de ce mélange et avons obtenu les résultats suivants. TABLEAUX LV - LVI - LVII - LVIII - LIX).

PRESSAGE DES ESTERS METHYLIQUES TOTAUX

TABLEAU LI

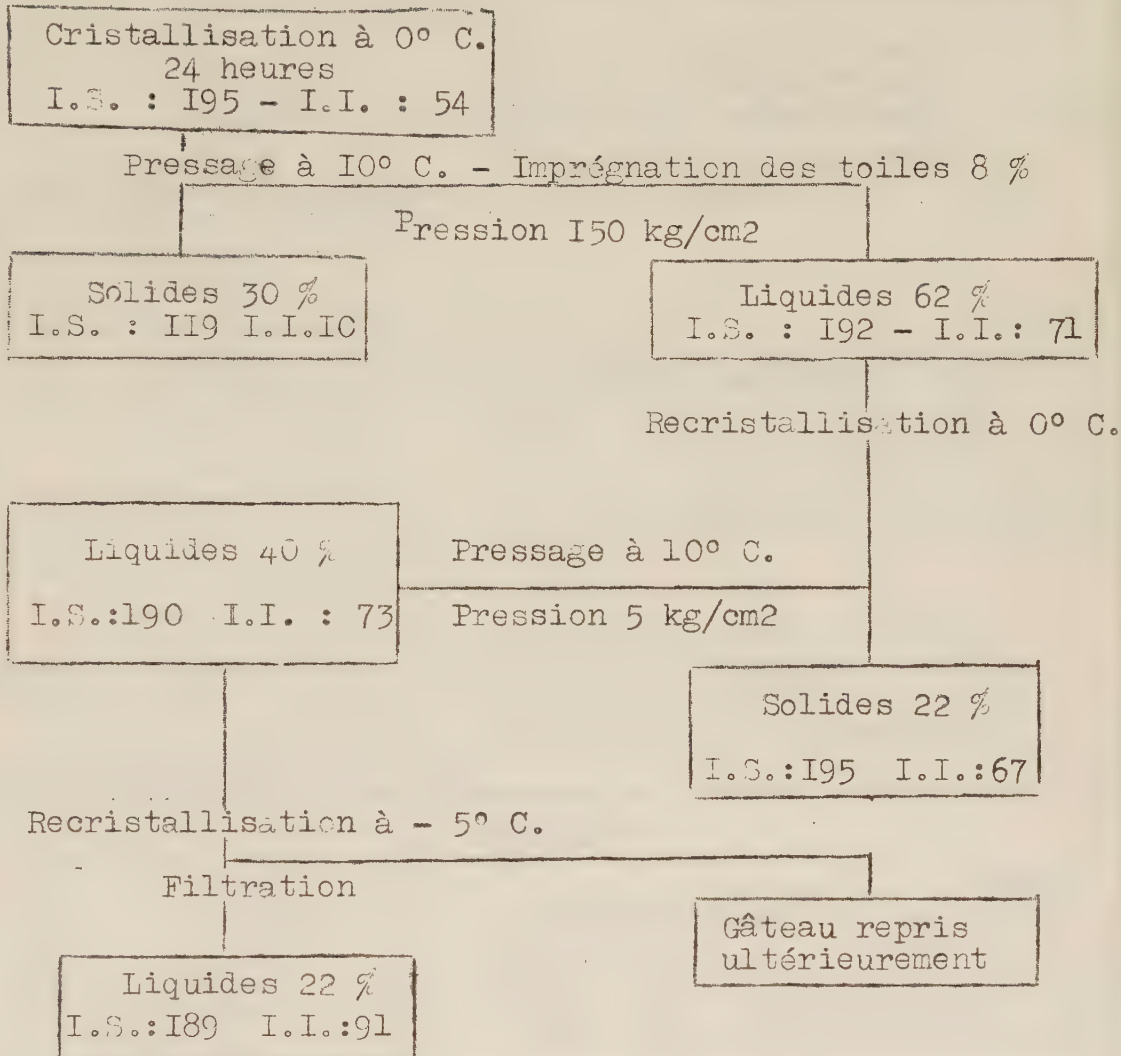
PALME

TABLEAU LII

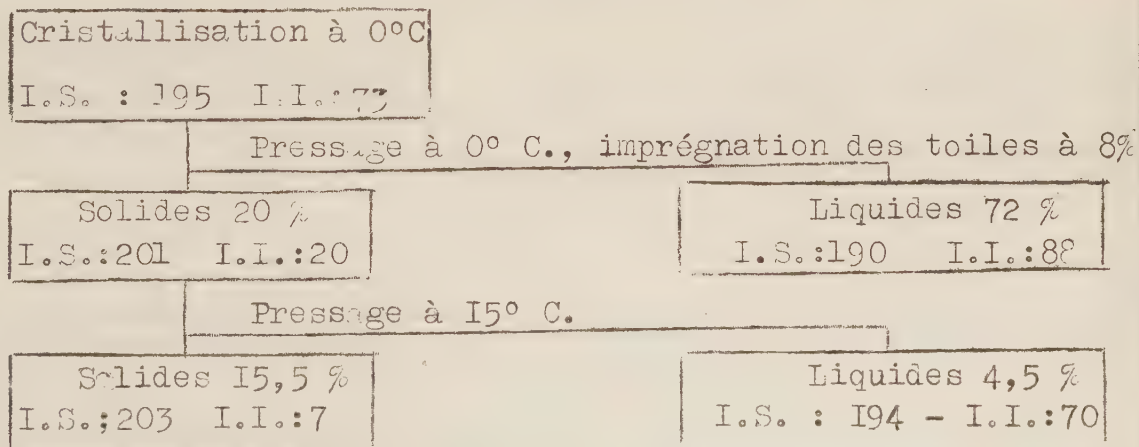
LARD

TABLEAU LIII

GRAISSE DE POISSON

Cristallisation à 0° C.
I.S. : 198 - I.I. : 87

Pressage à 5° C - imprégnation des toiles 7 %

Solides 13 %
I.S. : 210 - I.I. : 32

Liquides 80 %
I.S. : 196 - I.I. : 90,5

Pressage à 15° C.

Solides 4 %
I.S. : 212 - I.I. : 20

Liquides 9 %
I.S. : 209 - I.I. : 37

TABLEAU LIV

SUIF

Cristallisation à 0° C.
I.S. : 194 - I.I. : 39,8

Pressage à 10° C - imprégnation des toiles 12 %

Solides 28 %
I.S. : 195,5 - I.I. : 17

Liquides 60 %
I.S. : 193,5 - I.I. : 48,6

Huile ou graisse % d'esters
méthyliques
du mélange

TABLEAU IV

SUIF

60 %

Cristallisation à 0° C.

I.S. 192 - I.I. : 38

Pressage à 10° C. imprégnation des toiles 12%

Solides 49 %

I.S. 193 - I.I. : 26

Liquides 39 %

I.S. 191 - I.I. 50

TABLEAU LVI

SUIF

60 %

Cristallisation à 0° C.

I.S. 192 - I.I. : 38

Pressage à 1° C. imprégnation des toiles 10 %

Solides 82 %

I.S. 192,5 - I.I. 37

Liquides 8 %

I.S. 191,5 - I.I. 56

Pressage à 18° C.

Solides 41 %

I.S. 195 - I.I. : 26,7

Liquides 39 %

I.S. 192 - I.I. 49

HUILE ou d'esters
GRAISSE méthyliques
du mélange

SUIF

80 %

TABLEAU LVII

Cristallisation à 0°C.
I.S.: 192 - I.I. : 38

Solides 28 %
I.S.: 194 - I.I. 20

Liquides 59 %
I.S. : 191 - I.I. 46

GRAISSE DE POISSON

50 %

TABLEAU LVIII

Cristallisation à 0°C.
I.S. : 198 - I.I.: 89

Pressage à 0°C, imprégnation des toiles 7%

Solides 13 %
I.S.: 211 - I.I. 38

Liquides 80 %
I.S. 196 - I.I. 92

Pressage à 15° C.

Solides 5 %
I.S.: 215 - I.I. 31

Liquides 8 %
I.S. 208 - I.I. 112

ARACHIDE

60 %

TABLEAU LIX

Cristallisation à 0°C.
I.S. : 190 - I.I.: 89

Pressage à 0° C. par imprégnation des
toiles 8 %

Solides 20 %
I.S.: 193 - I.I. : 85

Liquides 72 %
I.S. : 189 - I.I.: 91

II - SEPARATION DES ESTERS ETHYLIQUES A BAS ET HAUT POIDS MOLECULAIRE

De même que pour les esters méthyliques, nous avons étudié la solubilité respective des esters éthyliques saturés entre eux. Le laurate d'éthyle a été choisi comme milieu solvant, l'acide laurique étant l'acide considéré à bas poids moléculaire le plus généralement rencontré dans les huiles et graisses. Sa proportion est, dans certaines huiles, très importante, de l'ordre de 50 %, telles les huiles de coprah et de palmiste. (TABLEAU XXXXVII).

D'autre part, la différence des points de fusion de l'ester éthylique de l'acide laurique avec ceux de ses homologues supérieurs immédiats est relativement importante ce qui permettait d'espérer une séparation facile, à basse température.

a) solubilité des myristate, palmitate, stéarate d'éthyle dans le laurate d'éthyle.

Préparation des esters éthyliques purs

Les esters éthyliques préparés par action de l'alcool éthylique absolu sur les acides gras purs en présence d'acide paratoluène sulfonique, sont lavés, séchés, et distillés dans l'appareil déjà décrit. Ils présentent les caractéristiques suivantes. TABLEAU LX.

Les indices de réfraction de ces divers esters présentent moins de différence entre eux que ceux des esters méthyliques saturés et non saturés. La précision sera donc moins bonne pour déterminer les quantités des différents esters en solution.

TABLEAU LX

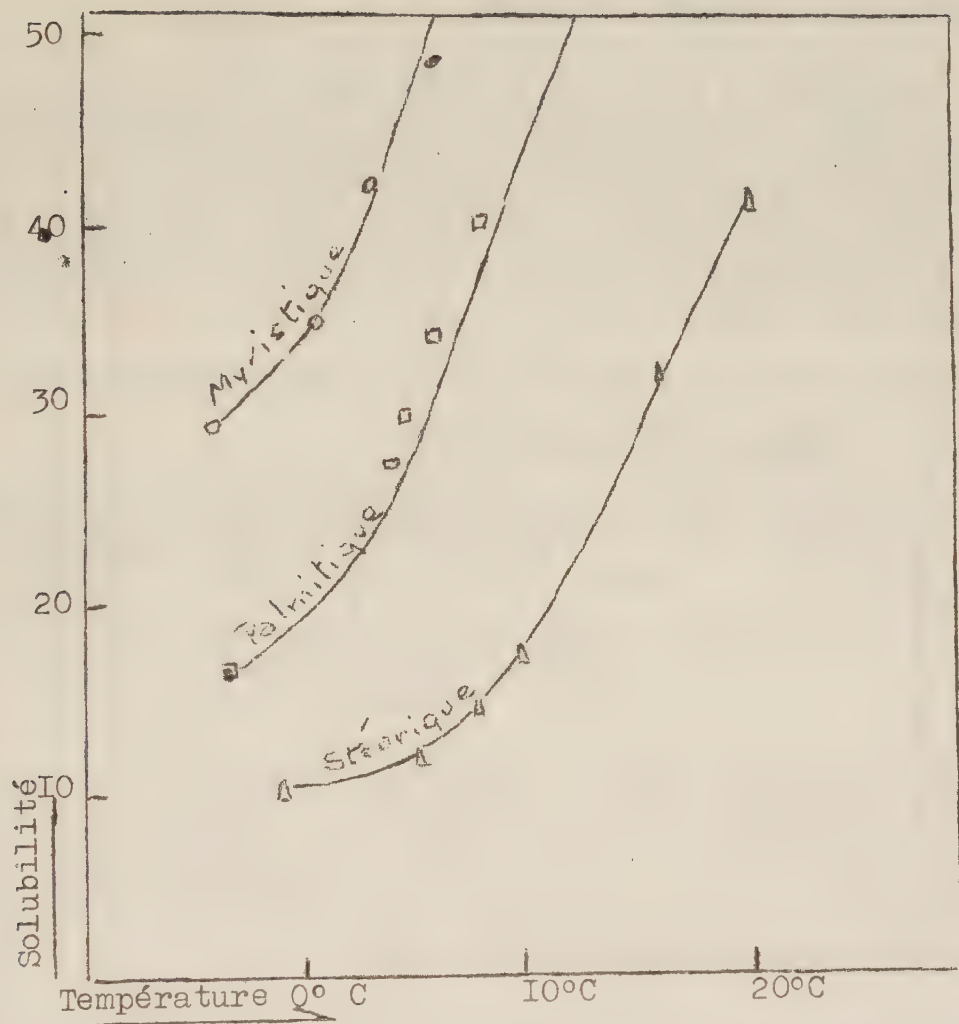
CARACTERISTIQUES DES ESTERS ETHYLIQUES PURS OBTENUS

esters	I.A.	I.S.	I.I.	n_{D50}^D	P.F.
laurate	nul	246	nul	1,4206	- 10° C.
myristate	nul	218	nul	1,4250	+ 11° C.
palmitate	nul	197	nul	1,4276	+ 25° C.
stéarate	nul	179,5	nul	1,4318	+ 35° C.

SOLUBILITE DES ESTERS ETHYLIQUES ENTRE EUX
ESTERS SATURES DANS LAURATE D'ETHYLE

	Température	n_{D50}	Grammes d'esters (+)
Stéarate d'éthyle	+2°C	1,4217	10
	+4°C	1,4219	12
	+6°C	1,4222	14
	+7°C	1,4226	17,8
	+8,5°C	1,4225/1,4229	17 20,5
	+16 C	1,4241	31,2
	+20°C	1,4234	40
Palmitate d'éthyle	-1°C	1,4217	15,7
	-3°C	1,4218	17
	-0,3°C	1,4219	18,5
	+3°C	1,4225/1,4228	27 - 31
	+5°C	1,4229	33
	+7°C	1,4235/1,4234	41,4-40
	+13,5°C	1,4248	60
Myristate d'éthyle	-3°C	1,4219	29,5
	+0°C	1,4221	34
	+3°C	1,42245	42
	+5°C	1,4227	47,7
	+7°C	1,4229	52

(+) dissous dans 100 gr. de mélange.



SOLUBILITE DE QUELQUES ESTERS ETHYLIQUES SATURES
 DANS LE LAURATE D'ETHYLE
 GRAMMES D'ESTERS DISSOUS DANS 100 GRAMMES DE MELANGE

Mesure des solubilités.

Ces mesures ont été effectuées de la même manière que les essais réalisés pour la détermination des solubilités des esters méthyliques saturés dans l'oléate de méthyle. Nous avons obtenu les résultats consignés dans le TABLEAU LXI - figure 34).

b) préparation des esters au pressage

La préparation des esters éthyliques a été réalisée suivant la méthode classique sur les huiles de coprah et de palmiste puisque ces deux huiles présentent des quantités suffisamment importantes d'esters à bas poids moléculaire ce qui est intéressant pour la séparation. L'opération a été réalisée en autoclave à agitation à 110° C. avec deux fois la quantité d'alcool nécessaire à la réaction en présence de 0,8 % d'acide paratoluène sulfonique. Les résultats sont transcrits dans le TABLEAU LXII.

TABLEAU LXII

ETHANOLYSE EN AUTOCLAVE

Huile ou graisse	Ac. PTS %/huile	Temps	Tempé- rature	Rende- ment	Glycérol brut récupéré
Coprah	0,8 %	10 h.	100°C	95 %	12 %
Palmiste	0,8 %	10 h.	110°C	95 %	12 %

c) stockage des esters et cristallisation

Les esters lavés et séchés sont stockés à des températures comprises entre - 10° et 0° C. de manière à ce que la cristallisation s'effectue dans de bonnes conditions. Après un temps déterminé, de l'ordre de 24 à 48 heures, on obtient des masses cristallines facilement pressables.

d) pressage

De manière à éviter la fusion des esters lors de leur mise en place dans les poches de toile, pour effectuer le pressage, la presse et les poches sont préalablement placées dans

l'enceinte refroidie. On utilise, dans ce cas, la presse à vis. Lorsque l'ensemble est à température, les esters sont placés dans la poche et celle-ci dans le cylindre de la presse, les bords de la poche sont rabattus sur elle-même et le pressage est commencé, en ayant soin de maintenir la température de l'enceinte. Les esters liquides sont recueillis dans une coupelle tartrée; les résultats obtenus lors de ces essais sont donnés dans le TABLEAU LXIII.

Il est à remarquer que les indices d'iode des parties liquides sont plus élevés que ceux des esters bruts avant pressage tandis que les indices d'iode des gâteaux sont sensiblement diminués. De manière à améliorer la séparation, nous avons transformé par hydrogénation les esters insaturés en esters saturés avant d'effectuer le pressage de l'ensemble. Les oléates et linoléates présents sont transformés en stéarates d'éthyle présentant un point de fusion plus élevé et une solubilité relativement faible dans le laurate d'éthyle.

e) hydrogénation des esters éthyliques de coëc-palmiste

Cette opération a été effectuée avec un appareillage similaire à celui utilisé pour l'alcoolyse des corps gras au moyen de vapeurs d'alcool. L'ensemble de l'appareil est représenté figure 35

Description de l'appareil

L'appareil comprend un corps cylindrique chauffé extérieurement par une résistance électrique enroulée dans une toile d'amiante. Il est muni d'un thermomètre et d'un agitateur à grande vitesse possédant des pales à pas inversés de manière à obtenir un brassage énergique et à éviter la centrifugation du catalyseur nécessaire à la réaction. Par ailleurs, la vitesse de l'agitation permet une diffusion rapide de l'hydrogène dans l'ensemble de la masse. Le volume d'hydrogène introduit est mesuré dans l'éprouvette graduée V. qui est rechargée en gaz au fur et à mesure de la consommation. L'introduction du gaz dans l'appareil utilisé se fait par le robinet r2 tandis que les robinets r3, r4 et r5, servent respectivement à la vidange et au chargement. Le tube d'injection i est le plus réduit possible car il sert de palier à l'agitateur et l'espace compris entre les deux ne doit pas être trop important, pour éviter d'une part les vibrations et d'autre part l'écoulement de l'huile maintenue dans l'appareil uniquement par la pression de l'hydrogène. Le joint j est constitué par un tube de caoutchouc latex qui a l'avantage d'amortir les vibrations et de présenter une excellente étanchéité. Il est lubrifié au glycérol qui assure l'étanchéité parfaite.

Préparation du catalyseur

Le catalyseur utilisé est du nickel réduit obtenu de la manière suivante : à 15 grammes d'alliage de Raney sont additionnés 110 ml de soude à 36° B. L'alliage est introduit petit à petit de manière à éviter un dégagement gazeux important provoquant une mousse abondante. Lorsqu'il n'est plus observé de dégagement, le mélange est porté au bain-marie bouillant pendant une heure. Le catalyseur se rassemble à la partie inférieure du flacon. On en profite pour éliminer le liquide surnageant. Le résidu est lavé 4 fois avec 100 ml d'eau distillée. Dans la dernière eau de lavage, on ajoute 4 à 5 gouttes d'acide acétique puis relave à nouveau avec 100 ml d'eau distillée. On reprend après décantation du résidu par trois fois successives avec 100 ml d'alcool à 96°. Le catalyseur est conservé sous alcool et utilisé au fur et à mesure des besoins.

Hydrogénation

350 grammes d'ester éthylique de palmiste présentant les caractéristiques suivantes :

- indice de saponification 246
- indice d'iode 14
- indice d'acide <1

sont placés dans l'appareil avec la totalité du catalyseur antérieurement préparé et séparé du milieu alcoolique. L'agitation est mise en mouvement et le mélange est porté à 180/200° C. au moyen de la résistance électrique. Il est effectué, pendant le chauffage, un barbotage à l'azote pour éliminer l'air de l'appareil puis l'hydrogène est introduit lentement dans le mélange. L'introduction de ce gaz se fait à raison de 6 litres/heure. Après trois heures de traitement, l'indice d'iode est tombé à un chiffre inférieur à 2. L'appareil est alors laissé à refroidir. L'hydrogène est chassé par barbotage d'azote en ayant soin de continuer l'agitation. Vers 35/40° C., on extrait les esters hydrogénés et effectue une filtration sur Buchner chauffant de manière à éliminer le catalyseur. Les esters obtenus possèdent encore une légère couleur verdâtre, ils sont lavés dans une ampoule à décantation au moyen d'une solution chlorhydrique diluée très chaude, de manière à éliminer la faible quantité des savons métalliques encore présents. Après ce traitement, il est effectué un lavage à l'eau distillée chaude jusqu'à neutralité. Nous décantons les couches aqueuses et séchons ensuite les esters éthyliques d'huile de palmiste hydrogénés. Ils présentent les caractéristiques suivantes :

- indice de saponification 245
- indice d'iode <2

Appareil utilisé pour L'HYDROGENATION DES CORPS GRAS

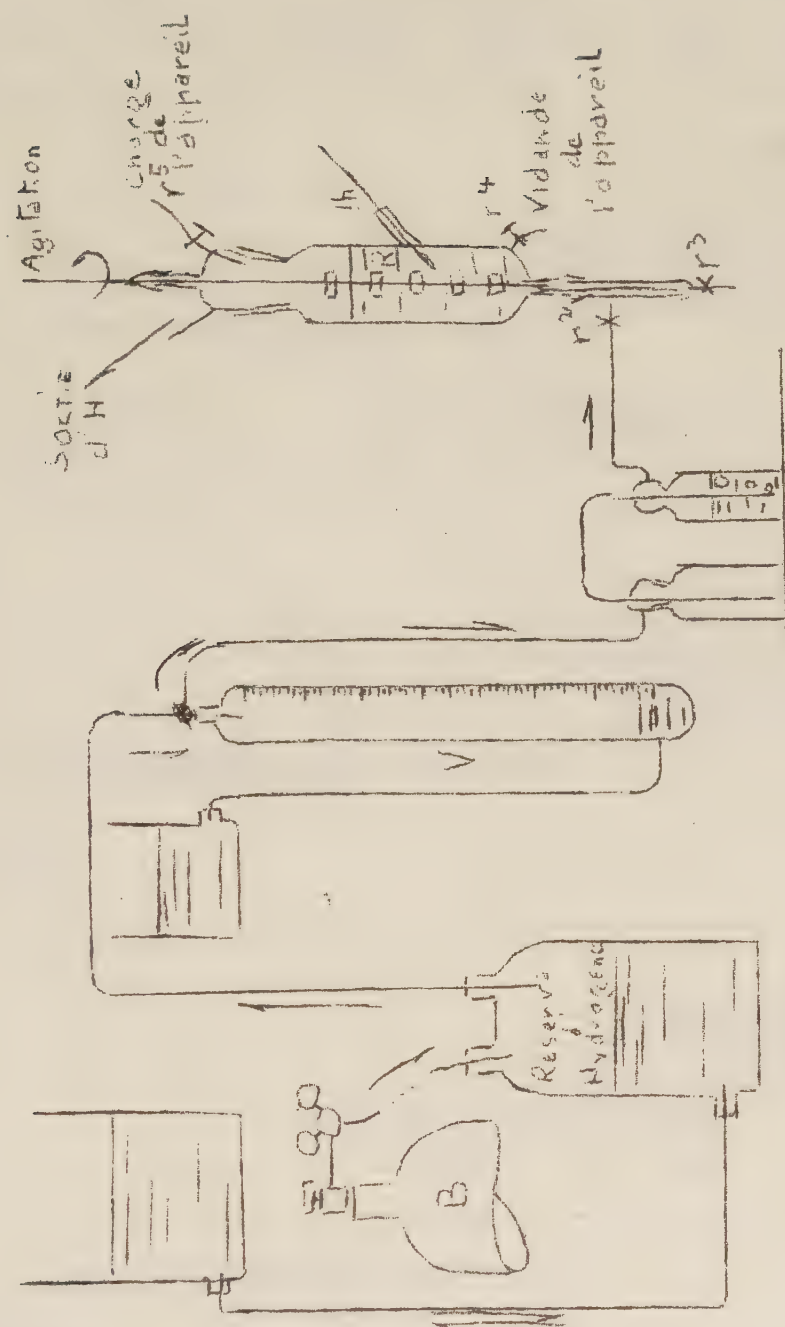


Figure 35

PRESSAGE DES ESTERS TOTAUX ETHYLIQUES

PALMISTE

Cristallisation à -10°C
I.S. 260 - I.I. 14

Pressage à -5°C imprégnation des
toiles 8 %

Solides 15 %
I.S. 230 I.I. 6

Liquides 77 %
I.S. 268 - I.I. 14

COPRAE

Cristallisation à -5°C
I.S. 232 - I.I. 15

Pressage à $+3^{\circ}\text{C}$ imprégnation des
toiles 8 %

Solides 5 %
I.S. 219 - I.I. 6

Liquides 87 %
I.S. 236 - I.I. 15

COCO-PALMISTEHYDROGENE

Cristallisation à -5°C
I.S. 245 - I.I. nul

Pressage à -5°C imprégnation des
toiles 8 %

Solides 53 %
I.S. 232

Liquides 39 %
I.S. 260

Théoriquement, il faut 22,4 litres d'hydrogène par double liaison dans le corps gras. / température ordinaire et à pression ordinaire, le volume à introduire théoriquement est :

$$V = \frac{V_0 T \times 760}{273 \times P}$$

T = Température absolue

P = Pression au baromètre diminuée de la tension de la vapeur d'eau à la température de l'expérience, ce qui représente un volume d'environ 25 litres d'hydrogène.

C.- RECUPERATION DU GLYCEROL AU COURS DE L'ALCOOLYSE DES CORPS GRAS

Le glycérol déconté dans la fabrication des esters à partir de la réaction d'alcoolyse sur les glycérides naturels (TABLEAU LXLV) est décoloré par 1 % de noir animal, puis filtré et maintenu au bain-marie à 50° C. sous vide pour éliminer la plus grande partie des traces d'alcool qu'il renferme. Il est ensuite distillé deux fois sous vapeur sèche dans l'appareil décrit par JANSSENS (130).

TABLEAU LXLV

EXTRACTION DU GLYCEROL PAR ALCOOLYSE D'HUILE VEGETALE

Huile	Poids	Catalyseur	Rendement en esters	Poids de glycéride brut
Palme	2 kilos	Acide paratoluène sulfonique	86 %	220 gr.
Coprah	3 kilos	dito	95 %	360 gr.
Purghere	3 kilos	dito	90 %	300 gr.
Palmiste	3 kilos	dito	95 %	350 gr.

D'après JANSSENS l'indice de réfraction à 15° du glycérol varie assez rapidement en fonction de son degré de pureté. L'indice de réfraction du glycérol obtenu après bidistillation est de 1,4732 à 15° C. ce qui correspond à plus de 99 % de pureté, sa teneur en cendres est nulle.

la séparation des constituants des huiles par alcoololyse et pressage des esters a le mérite d'être simple, efficace et applicable à de nombreux besoins industriels; en outre, elle ne nécessite pas un matériel important.

Dans le but de l'obtention d'acides gras, elle présente comme opération intermédiaire l'avantage de récupérer un glycérol concentré; le pressage permet de séparer les différents groupes d'acides gras.

Le pressage des esters méthyliques est recommandé pour la séparation des chaînes saturées et non saturées, tandis que les esters éthyliques sont plus appropriés à la séparation des hauts et bas poids moléculaires. La séparation des chaînes saturées et non saturées est assez difficile à réaliser par distillation, particulièrement lorsque les acides gras possèdent des longueurs identiques, (oléique, stéarique). Le pressage des esters peut donc résoudre, d'une façon pratique, la difficulté rencontrée.

Le pressage des huiles partiellement alcoolysées favorise en général la séparation des glycérides non touchés par la réaction, ce qui peut, dans certains cas présenter des avantages.

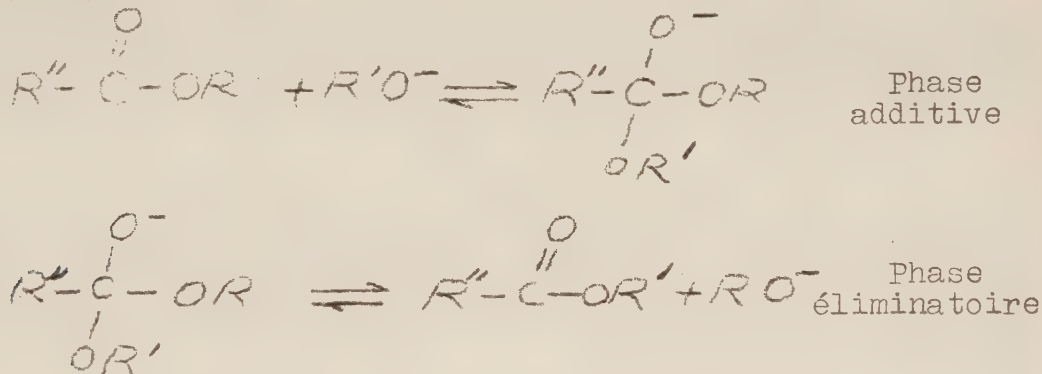
CHAPITRE VI

CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LES RESULTATS OBTENUS

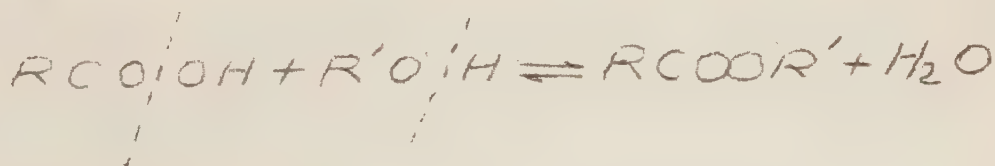
-:-:-:-:-

Les différents résultats que nous avons obtenus au cours des travaux que nous venons d'exposer nous ont permis de confirmer quelques hypothèses concernant la réaction d'alcoolyse.

Nos essais n'infirmant pas les hypothèses de BELLET (19) et il semble bien qu'au cours de l'alcoolyse une phase additive soit à considérer. Elle a lieu au moment de l'attaque de l'ester par l'ion alcoolate mis en oeuvre, attaque qui sera suivie de l'élimination de l'alcool combiné antérieurement.

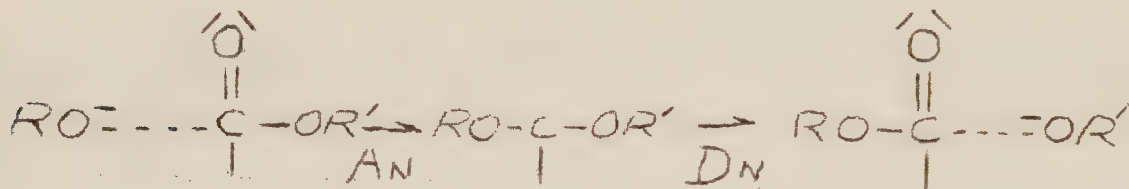


L'alcoolyse est une réaction qui peut être classée dans les substitutions nucléophyles An Dn, compte tenu que POLANYI & SZABO (133) ont montré à l'aide de l'isotope 18 de l'oxygène que l'estérification d'un acide gras opère suivant le schéma ci-dessous pour les alcools primaires et secondaires.



/...

L'attaque nucléophile de la fonction carboxylée qui précède le départ nucléofuge effectué lors du rabattement du doublet libéré par l'attaque primitive, est réalisée par l'ion alcoolate RO^- , selon :

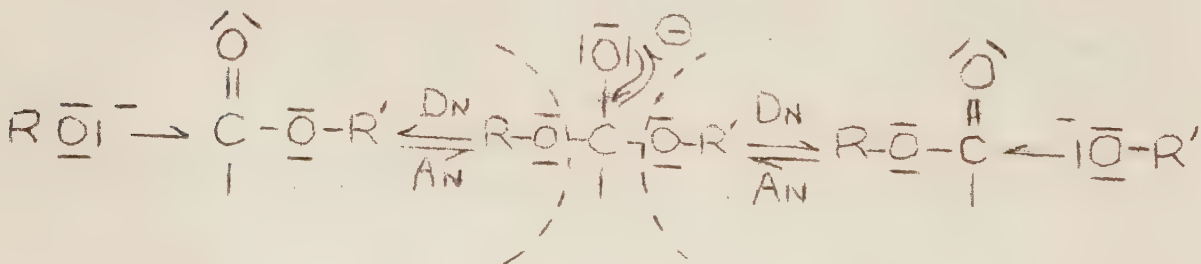


Le départ nucléofuge de $R' O^-$ est d'autant plus facile que RO^- est plus électro-négatif.. Aussi, la séparation lors du rabattement du doublet libre portera normalement sur le moins basique des deux anions RO^- et $R' O^-$.

Cette réaction étant équilibrée, le clivage peut également porter sur la base la plus forte, particulièrement si l'on a soin de l'éliminer au fur et à mesure de sa libération ou de la neutraliser par fixation d'un proton.

Ce phénomène se produit au cours de l'alcoolyse des triglycérides en phase hétérogène, et la libération puis la décantation du glycérol déplacent l'équilibre en faveur du rendement en esters d'alcool à bas poids moléculaire.

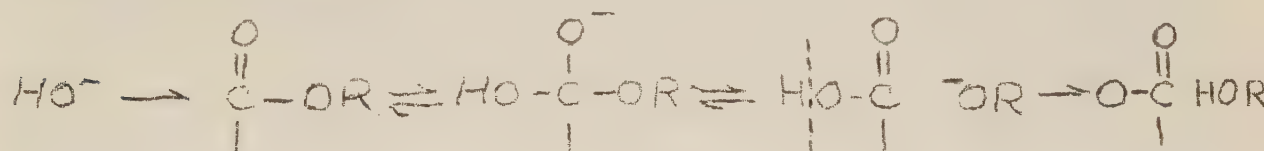
Au cours de la réaction d'alcoolyse, l'attaque nucléophile peut donc s'effectuer de deux manières, de même que l'évolution du composé intermédiaire. L'ester formé dans les deux cas étant non ionisable, l'évolution de la réaction est fonction de la force réciproque de RO^- et de $R' O^-$ suivant le schéma ci-dessous :



.../

Cette force de l'ion alcoolate vis à vis de l'ion hydroxyle peut être exprimée par la constante d'estérification de l'alcool en milieu homogène. Si l'on considère la réaction d'estérification - hydrolyse - en présence de catalyseurs acide ou alcalin, on constate qu'une différence assez sensible existe. L'hydrolyse alcaline n'est pas limitée tandis que l'hydrolyse acide est limitée par la réaction inverse.

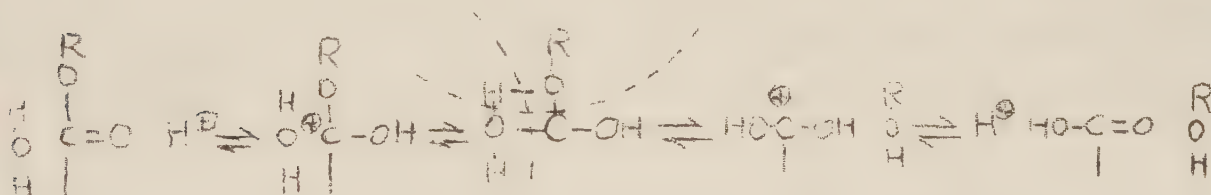
Hydrolyse alcaline : Cette réaction peut s'exprimer de la manière suivante :



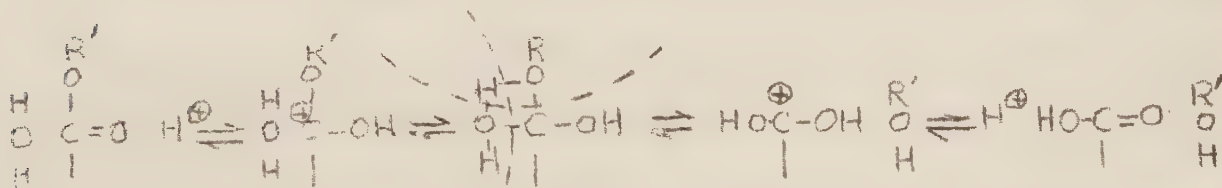
Quoique l'ion hydroxyle soit moins basique que l'ion alcoolate, le déplacement se fait totalement, l'ion alcoolate fixant le proton issu de l'ionisation de l'acide libéré au cours de la réaction.

Hydrolyse acide : Tandis qu'en hydrolyse acide la réaction s'équilibre, et cet équilibre est tributaire en partie de la facilité avec laquelle est fixé le proton par HO^- et RO^- .

Hydrolyse acide d'un ester



De même avec un ester

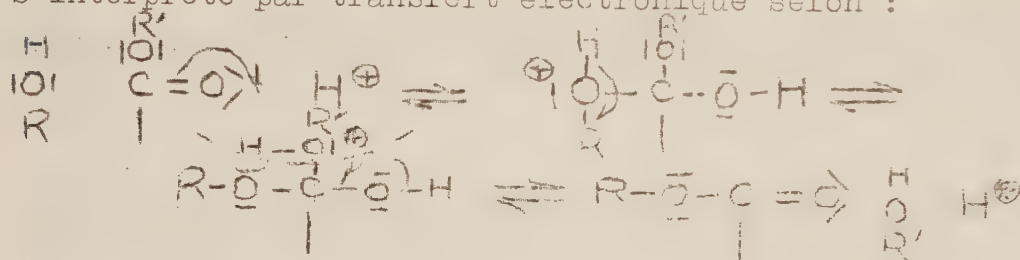


Ce qui laisse supposer que dans une réaction d'alcoolyse mettant en oeuvre les deux alcools considérés R OH et R' OH une relation existera entre l'équilibre de cette réaction et les forces réciproques des alcools qui peuvent être exprimées par leur constante d'estérification.

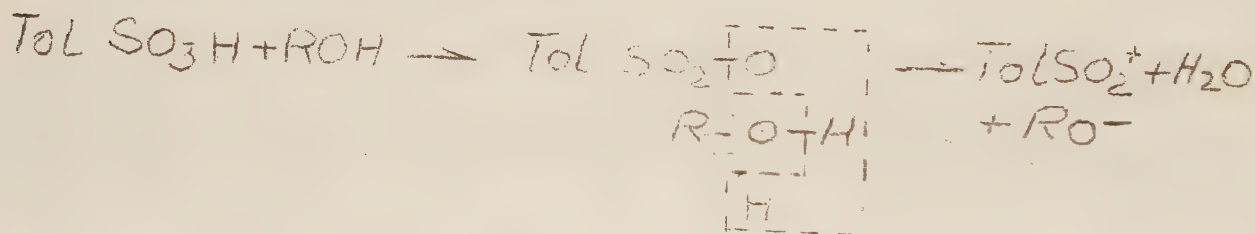
/...

MECANISME DE LA CATALYSE.

Si dans la catalyse alcaline le mécanisme à nos jours adopté s'interprète par la formation d'un ion alcoolate, il est généralement donné comme probable, pour le mécanisme de catalyse acide des réactions d'alcoolyse, d'hydrolyse et d'estérification, une attaque du groupement carboxylique par le proton issu du catalyseur. Mécanisme qui implique une substitution du type $A_n D_n$ pour les alcools primaires et secondaires. Ces réactions s'effectuent sans rupture de la liaison $R-OH$ des alcools et impliquent un stade termoléculaire qui s'interprète par transfert électronique selon :



Il a été également émis l'hypothèse de la formation d'ion alcoolate lors de l'étude de l'action catalytique de l'acide paratoluène sulfonique par PERRON, hypothèse soutenue par TIAN (102 et 135) qui suppose la formation d'un complexe oxonien entre le catalyseur et l'alcool avec libération ultérieure de radicaux libres.



Dans ce cas, les catalyses acide et alcaline, quoique différentes dans l'action du catalyseur sur les alcools, provoqueraient la formation d'ion alcoolate réagissant ultérieurement avec l'ester.

Il est à noter que, d'après nos essais, les acides sulfoniques tels que les acides paratoluène sulfonique, benzène sulfonique et naphtalène sulfonique sont de meilleurs catalyseurs que les acides sulfurique et chlorhydrique.

.../

HYPOTHESES BASEES SUR LES RESULTATS OBTENUS.

Influence de la concentration des alcools mis en oeuvre

Nous avons noté que la diminution du degré alcoolique des alcools mis en oeuvre entraînait une diminution rapide des rendements en esters d'alcools à bas poids moléculaire au cours de l'alcoolyse des triglycérides. Cette diminution peut s'expliquer, indépendamment de l'hydrolyse partielle qui peut se produire et de l'abaissement de l'action catalytique, par le fait de la moindre solubilité des triglycérides dans la phase alcoolique. Cette diminution de solubilité de la phase grasse a une influence importante sur la cinétique de la réaction. Il a été en effet montré (134) que le pouvoir solvant des alcools vis à vis des corps gras est rapidement diminué dès qu'on se trouve en présence d'une diminution du degré alcoolique, même à des températures relativement élevées identiques à celles choisies pour nos essais.

Sélectivité de la réaction (formation de mono et de diglycérides).

Au cours de nos essais, nous avons remarqué que la sélectivité de la réaction dans le sens de la formation de mono et de diglycérides est peu sensible en milieu hétérogène. Il n'y a pratiquement pas apparition de ces composés même en opérant avec des quantités stœchiométriques d'alcools. Nous pensons que ceci est dû aux solubilités dans les alcools des mono et des diglycérides, composés beaucoup plus solubles dans ces solvants que les triglycérides eux-mêmes. Aussi est-il vraisemblable que les mono et diglycérides passent rapidement, après leur formation, dans la phase alcoolique et s'y trouvent attaqués par l'excès de réactif qui libère totalement le glycérol de ces combinaisons avec les acides gras. La formation de mono et de diglycérides qui a été constatée par divers auteurs, et que d'autres n'ont pu reproduire, est également fonction de la température à laquelle est effectuée la réaction.

Estéro-alcoolyse.

Le même phénomène règle vraisemblablement l'estéro-alcoolyse, puisque nous avons constaté que les cinétiques d'estéro-alcoolyse étaient inférieures à celles d'alcoolyse des triglycérides et d'estérification des acides gras constitutifs de l'huile acide, ce qui s'explique d'une part par la diminution du degré alcoolique de l'alcool provoquée par l'estérification, et d'autre part par la décantation du glycérol qui entraîne l'eau, l'alcool et le catalyseur. .../

Il est à noter que c'est la réaction d'alcoolyse qui se trouve le plus sensiblement diminuée, la solubilité de l'acide gras dans l'alcool dilué étant, elle, relativement bonne.

Différence de rendement en esters entre la méthanolyse et l'éthanololyse en milieu hétérogène

Si l'on examine les cinétiques et les limites de ces deux réactions, alors que d'après les constantes d'estérification et d'alcoolyse, la méthanolyse devrait prendre le pas sur l'éthanololyse, c'est un phénomène inverse qui se produit. L'effet stérique de l'éthanol comparé à celui du méthanol joue en faveur de la méthanolyse, bien que l'on puisse supposer que cet effet ne soit pas très sensible pour les deux alcools considérés. Ce fait devrait jouer également en faveur de la méthanolyse. Dans l'estéro-alcoolyse, là encore l'éthanol donne des rendements supérieurs au méthanol. Le phénomène constaté au cours de nos essais se présente aussi bien dans le cas de l'alcoolyse des triglycérides mixtes naturels que dans le cas des triglycérides homogènes de synthèse. Il nous a d'ailleurs été permis de constater que la différence entre les deux réactions est d'autant plus accentuée que le catalyseur est moins actif. A ce propos, nous rappelons les essais effectués sur l'huile de palme en présence d'acide paratoluène sulfonique et d'acide chlorhydrique.

Il nous a paru logique de donner aux faits constatés une explication identique à celle donnée pour l'influence des concentrations des alcools et à celle donnée pour la non-sélectivité de la réaction. En effet, volumétriquement, les quantités d'éthanol mises en oeuvre sont supérieures à celles de méthanol pour un même glycéride. Ceci favorise la dissolution en plus grandes quantités des glycérides dans le cas de l'éthanololyse, ce qui provoque une mise en contact partielle des phases plus importantes et par là même augmente la vitesse de la réaction ainsi que sa limite.

Cette hypothèse est confirmée d'une part par une moindre différence entre les deux réactions lorsque l'on augmente sensiblement les quantités d'alcool mises en oeuvre (4 ou 5 fois les quantités théoriques), et d'autre part lorsque l'on augmente la mise en contact des phases. Si l'on examine les résultats des essais effectués en tubes scellés sous agitation, les rendements des deux alcoolyse présentent un léger avantage pour la méthanolyse lors de l'emploi des quantités stœchiométriques.

Rendement en esters des réactions en milieu hétérogène

Les rendements en esters obtenus au cours de nos essais sont intéressants mais néanmoins inférieurs aux rendements que l'on pouvait à priori espérer du fait que le glycérol libéré décante du milieu réactionnel. Malheureusement, il entraîne avec lui une partie de l'alcool qui n'a pas encore réagi et la presque totalité du catalyseur. Les réactions sans agitation n'ont lieu qu'à l'interface des deux phases ce qui les ralentit considérablement. L'agitation augmente la vitesse de réaction et des rendements en esters mais, du fait de la solubilité partielle du glycérol, il n'est pas possible d'obtenir un rendement maximum.

Alcoolyse préférentielle des glycérides d'acides gras saturés

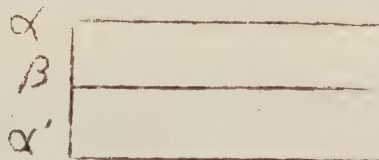
L'alcoolyse préférentielle des glycérides d'acides gras saturés montre bien le rapport existant entre l'alcoolyse et l'estérification. Nous avons noté que ces deux réactions possèdent des vitesses plus importantes lorsque sont mis en oeuvre les acides gras saturés et leurs glycérides.

Cette différence avait déjà été constatée par d'autres auteurs et il a même été donné comme explication à la vitesse de réaction plus faible des glycérides insaturés, une mise en résonance entre la double liaison et le groupement carboxylique qui pourrait provoquer une inhibition au passage du carbone de forme trigonale à la forme orthogonale. Le carbone de la fonction carboxylique passe par une forme orthogonale au cours d'un des stades de la réaction comme nous l'avons vu.

Mécanisme possible d'alcoolyse des triglycérides

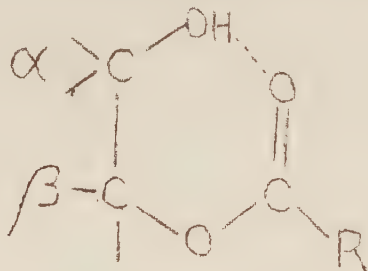
Nous avons remarqué que l'alcoolyse des triglycérides homogènes saturés est à peu près identique pour tous les glycérides que nous avons étudiés. Il a été constaté antérieurement que l'alcoolyse partielle des glycérides mixtes menait à la formation d'esters saturés, ce qui peut s'expliquer indépendamment des vitesses respectives d'alcoolyse des triglycérides saturés et non saturés, par la connaissance de la composition glycéridique des corps gras traités.

L'attaque des glycérides par les alcools à bas poids moléculaire commence en toute logique par les positions externes



Or, celles-ci sont le plus souvent, dans les huiles et graisses naturelles, occupées par des acides gras saturés, comme l'ont montré SAVARY, FLANZY et DESNUELLE (132), les positions beta se trouvant plus généralement occupées par des acides gras insaturés. L'alcoolyse partielle d'un glycéride mixte naturel aura tendance à produire des esters d'alcools à bas poids moléculaire saturés et à donner éventuellement des mono ou diglycérides insaturés.

Si l'on examine le mécanisme de l'alcoolyse d'un triglycéride et que l'on considère que les trois groupements alcoolate du glycérol libéré au cours de la réaction ne présentent pas la même basicité, il est à supposer qu'une alcoolyse interne peut se produire, lorsque l'un des groupements a été libéré ou que deux groupements le sont. On se trouve de ce fait en présence de mono et de diglycérides pouvant se transformer en leurs isomères. Cette hypothèse est soutenue par le fait qu'il est admis la possibilité de formation de schélates dans les diglycérides entre l'hydroxyle de position alpha par exemple et le groupement ester de position beta par liaison hydrogène.



L'ion glycérate libéré par une première alcoolyse aura tendance, avant de se neutraliser, à réagir sur le groupement ester le plus voisin, celui de la position beta. Un équilibre s'établit vraisemblablement dans l'alcoolyse interne des mono et diglycérides, équilibre qui doit être en rapport avec la possibilité à l'estérification des trois hydroxyles alpha, alpha' et beta.

Le fait de supposer que les trois hydroxyles du glycérol n'ont pas la même réactivité est démontré lors de

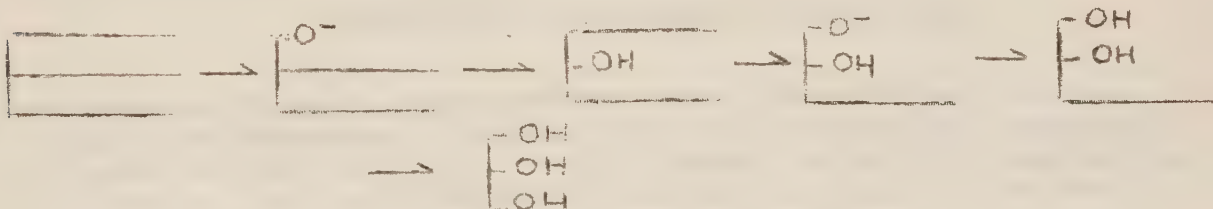
la fabrication des monoglycérides où il a été constaté peu de formation de beta monoglycérides (évalués de 5 à 8 % des monoglycérides totaux). Il est connu, de plus, que les beta monoglycérides se transforment sous l'action de la chaleur en alpha monoglycérides. Les hypothèses que nous venons d'émettre permettent également d'expliquer la disproportion, sous l'action de la chaleur, des monoglycérides, réaction qui mène à la formation de di & triglycérides et de glycérol (136). Une alcoololyse interne s'effectue très certainement et met en équilibre les différents glycérides susceptibles de se former, la réaction évoluant vers la libération d'une partie du glycérol.



O = groupement hydroxyle libre du glycérol ou de son ester partiel.

A = groupement hydroxyle combiné avec un acide gras.

L'alcoololyse des triglycérides par les alcools à bas poids moléculaire doit procéder par un processus déterminé et il est possible de supposer qu'elle s'effectue par glissement des chaînes grasses vers les positions externes, processus favorisé par alcoololyse interne.



Augmentation de la solubilité du corps gras dans le méthanol et l'éthanol

Influence de la polarité du solvant utilisé pour l'alcoololyse et l'estérification en milieu homogène :

L'influence, sur la vitesse de réactions d'alcoololyse et d'estérification des triglycérides homogènes purs et des acides gras purs par les alcools à bas poids moléculaire, du solvant est relativement importante et semble être due à la polarité de ce dernier.

S'il est reconnu que la polarité du solvant influence favorablement l'apparition des charges, elle gêne également leur neutralisation. De ce fait, la polarité du solvant est plus néfaste aux réactions bimoléculaires du type S_N2 comportant un état intermédiaire mettant en jeu un réactif nucléophile négatif et une molécule dotée d'une charge positive, que dans le cas où le réactif nucléophile négatif attaque une molécule électriquement neutre.

Dans l'alcoolyse sans catalyseur, il y a vraisemblablement évolution des composés en présence de la manière suivante :



de même que l'alcool peut évoluer suivant :



Dans le cas du diméthylformamide, le proton doit être d'autant plus facilement arraché que le solvant possède un doublet libre. Ce qui nous laisse supposer que les réactions d'estérification puissent être bloquées par l'action du solvant sur l'acide, indépendamment de la polarité du diméthylformamide.

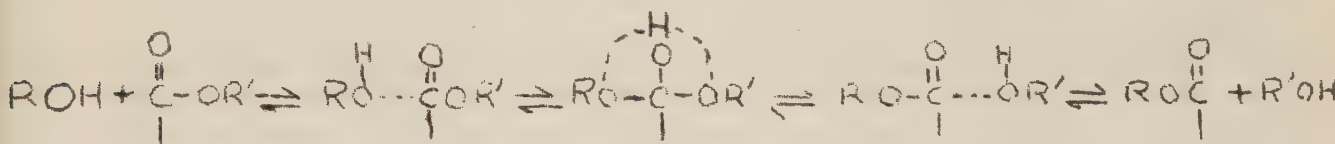
Constantes d'équilibre d'alcoolyse :

Le fait même de l'interprétation du mécanisme des réactions d'alcoolyse laissait supposer le rapport existant entre les constantes d'estérification des alcools et les constantes d'alcoolyse de leurs esters.

Si l'on examine une réaction d'alcoolyse, pour admettre que le système est en équilibre, il est indispensable de se trouver en milieu homogène. Si la réaction n'est pas catalysée, il est possible d'imaginer que le proton né de la dissociation de l'alcool aide à l'équilibre du carbone orthogonal présenté par le composé d'addition.

L'évolution du composé intermédiaire est fonction de l'absorption du proton par RO^- et $\text{R}'\text{O}$, pour que l'évolu-

tion se fasse dans un sens ou dans l'autre. L'absorption du proton par l'oxygène du groupement carboxylique mène à la stabilisation du composé intermédiaire, c'est-à-dire au blocage de la réaction.



Si l'on examine les réactions d'estérification mettant en oeuvre le même acide gras et les alcools ROH d'une part et R'OH d'autre part, l'évolution du composé intermédiaire formé met en évidence l'équilibre d'absorption du proton par les groupements alcool et l'oxygène du groupement carboxylique.



Ceci montre bien que l'évolution de l'alcoolyse est en rapport avec celle d'estérification par les groupements alcooliques considérés de l'acide gras entrant dans les deux composés intermédiaires formés au cours de l'évolution des réactions d'alcoolyse et d'estérification.

La constante K d'alcoolyse qui exprime, à l'équilibre, le rapport entre les deux évolutions possibles du composé intermédiaire peut également être exprimée par le rapport des constantes d'estérification K' et K'' qui donne le rapport des évolutions d'un composé intermédiaire ne mettant en oeuvre qu'un seul alcool à la fois.

$$K = \frac{K'}{K''}$$

Solubilité des esters entre eux :

L'étude que nous avons faite sur la solubilité des esters méthyliques et éthyliques de différents acides

/...

gras saturés et non saturés laisse apparaître quelques anomalies.

Si l'on examine les courbes de solubilité des esters méthyliques saturés qui présentent dans l'oléate de méthyle, vers 10° C, une solubilité relativement faible, on constate que le stéarate de méthyle devrait être moins soluble. Or, sa courbe est assez voisine de celle du palmitate de méthyle; nous pensons que ceci est vraisemblablement dû à la similitude existant entre les esters oléique et stéarique possédant la même longueur de chaîne, ce qui est en faveur d'un pouvoir solvatant plus important de l'oléate de méthyle.

Pour les esters éthyliques saturés, myristate, palmitate, stéarate, dans le laurate d'éthyle, ceux-ci voient leur solubilité légèrement augmentée lorsque leur longueur de chaîne se rapproche de celle du laurate d'éthyle.

L'étude systématique des réactions d'alcoolyse et d'estéro-alcoolyse des corps gras naturels et de synthèse réalisée par les alcools à bas poids moléculaire rentre dans le cadre général de l'ALCOOLYSE, qui englobe les réactions d'estérification, d'interestification, d'acidolyse, de glycérolyse, etc ..

Cette étude apporte quelques renseignements permettant d'envisager les possibilités qu'offre cette réaction pour la production d'esters d'alcools à bas poids moléculaire dans de bonnes conditions.

L'utilisation de catalyseurs acides qui est indispensable pour la réalisation de cette opération sur des huiles présentant une certaine acidité permet néanmoins l'obtention de rendements intéressants.

L'alcoolyse acide qui présente une vitesse de réaction nettement moins rapide que celle de l'alcoolyse alcaline réalisée sur des huiles neutres donne des rendements en esters peu différents de ceux obtenus par d'autres catalyseurs.

Ce fait est d'autant plus intéressant qu'il est possible d'obtenir d'excellents rendements avec des quantités réduites d'alcools, quantités voisines des quantités stoechiométriques, l'opération pouvant être effectuée en enceinte fermée, statique, sous agitation, ou par vaporisation des alcools.

Il est vraisemblable que le développement actuel de la lipochimie tende vers l'utilisation de réactions susceptibles d'apporter une aide efficace dans la séparation et la purification des constituants des matières naturelles, dont la composition, malheureusement et heureusement, varie. L'utilisation toujours accrue de produits bien définis, dont on connaît la valeur et les possibilités, laisse supposer que l'évolution se poursuivra dans ce sens.

A cet égard, l'alcoolyse est susceptible d'apporter d'heureuses solutions aux problèmes qui préoccupent l'industrie des corps gras et de leurs dérivés. Cette réaction a déjà trouvé certaines consécérations industrielles qui peuvent, peut-être demain, avoir un développement important. Telles seront les conclusions de notre modeste contribution à l'étude de cette réaction.

B I B L I O G R A P H I E

- 1) - F.ROCHLEDER - Ann. 59 p. 260 - 261 1846 (a)
- 2) - P.DUFFY - Jour. Chem. soc. ind. p. 303 1852 (b)
- 3) - J.BOUIS - C.R. 45 p. (35) (38) 1857 (b)
- 4) - T.PRUDIE - W.MARSHALL - Jour. chem. soc. 53 p. 391 - 398 1888 (b)
- 5) - A.KOSSEL - M.KRÜGER - Zeit. f.physicl chem. 14 p. 599 (b)
15 p. 321 1891
16 p. 152 1892
- 6) - R.HENRIQUES - Zeit. f. angew. chem. 24 p. 721-724 1895 (b)
30 p. 338-345 1898
p. 697-702
- 7) - H. BULL - Ber. Dstch. Ges. 39 p. 3570 - 3576 1906 (b)
- 8) - A. HALLER - YOUSSEUFIAN C.R. 143 p. 657 - 661 1906 (a)
143 p. 803 - 806 1907
144 p. 462 - 466 1908
- 9) - M. JONES - A.LAPWORTH - proc. chem. soc. London
30 p. 141 - 143 1914 (a-b)
- 10) - J. HANUS - Ztschr. f. Unters. Naligs. u. Genubmittel
13 p. 18 - 23 1907 (b)
- 11) - A.MADINAVEITIA - annales. Soc. Esp. Fis. Quim.
12 p. 426 - 428 1914 (a)
- 12) - E. ANDERSON - BROWN - j. phys. chem. 20 p. 195 1916 (b)
- 13) - A. GRUN - F. WITTKA - E.KUNZE - Chem. ~~Unscharf~~ Fett.
ind. 24 p. 15-16 1917 (a)
31-34
- 14) - J. SUDBOROUGH - H.BHAGUAT - V.BHAGUAT - J. indian.I.sci.
2 p. 121-136 1918
(sans catalyseur)
- 15) - J. SUDBOROUGH - D. KARUE - J. Indian. Inst. sci.
3 p. 1 - 4 1919 (a-b)
- 16) - D. DASANNACHARYA - J. SUDBOROUGH - J. Indian. Inst.Sci.
4 p. 181 - 203 1921 (a)
.../

/...

- 17) - E.TAYLOR - H. CLARKE - J. am. chem. soc. 49 2829-31 1927 (a)
- 18) - A.TOWNSEND - Trans. roy. soc. Canada - III 23 p. 225-226
1929 (b)
- 19) - E.BELLET - C.R. - 193 p. 1020 - 1023 1931 (b)
194 p. 1655 - 1658 1932
- 20) - E. BELLET - C.R.- 198 p. 1785 - 1786 1934 (b)
- 21) - M. GOSWAMI - S. RAMANUJAN - Jour. Indian chem. Soc.
8 p. 413 - 416 1931 (a-b)
- 22) - G. ROWE - J. soc. chem. ind. trans. - 52 p. 49 - 52 1933 (b)
- 23) - Y. TOYAMA - T. TSUSHIYA - T. ISHIKAWA - J. soc. chem. Ind. Japan
sup. 231 B. - 232 B. 1933
36 230 B. - 231 B.
37 192 B. - 193 B. 1934 (b)
- 24) - Y. TOYAMA - T. TSUSHIYA - J. soc. chem. Ind. Japan (b)
36 232 B. - 233 b. 1933
- 25) - D. WALCKER - Br. fr. - N° 752.150 - 1933 (a-b)
- 26) - T. TSUCHIYA - AKIYAMA - J. soc. chem. Ind. Japan (b)
36 - p. 233 B. - 234 B. 1933
- 27) - Y. VOLMAR - B. HANSEN - C.R. 201 p. 968 - 970 1935 (a)
- 28) - G. COLEMAN - G. MOORE - U.S.P. N° 2.010.689 - 1935
- 29) - H. OLCOTT - H. MATTIL - J. am. chem. soc. - (a)
52 p. 2204 - 2208 1936
- 30) - H. KURZ - Fette u. Seifen - 44 p. 144 - 145 1937 (b)
- 31) - G. SHINOWARA - J. BROWN - Oil and Soap - 15 p. 161-162 1938 (a)
- 32) - G. CHAVANNE - Bul. Congo Belge 10 p. 1042 1939 (a)
Bul. Soc. chim. Fr. 1 - 2 p. 52-58 1943
- 33) - H. TAKANO - TAKAWA - DANJO - J. soc. chem. Ind. Japan (b)
43 p. 132 B - 133 B 1940
- 34) - C. BRADSHAW - W. MEELY - U.S.P. N° 2.271.619 Fev. 1942 (b)
- 35) - C. BRADSHAW - Soap. sanita. chemicals - 18 N° 5 p. 22-25 (b)
p. 69-70 1942
- 36) - J. SMULL - J. SAYLOR - J. am. chem. soc. - 64 p. 3054 1942 (b)
- 37) - H. KA - KAWAKAMI - J. agr. chem. soc. Japan -
18 p. 257 - 264 1942 (b)

.../

- 57) - F. SPRULES- E. LIEBLING - U.S.P. n° 2.487.610 1949 (b)
2.487.611
- 58) - R. FEUGE- A. GROS- j. am. oil chem. soc. (b)
26 n° 12 p. 704-709
1949
- 59) - I. R. H. O. - Br. Fr. n° 984.531 10.2.1949 - 28.2.1951 (b)
6.7.1951
- 60) - J. PATERSON - U.S.P. 2.521.742 1950 (a)
- 61) - E. ECKEY - U.S.P. n° 2.460.796 1949 (b)
- 62) - J. HOLMBERG - acta. polytech. n° 45 p.1-61 1949 (b)
chim. ind. 63 n° 6 p.651 1950
- 63) - F. SPRULES-D. PRICE - U.S.P. n° 2.494.366 1950 (b)
- 64) - D. PRICE-F. SPRULES - U.S.P. n° 2.543.421 1951 (b)
- 65) - W. POOL-R. SEDGWICK - U.S.P. n° 2.543.055 1951 (b)
(pressage des esters)
- 66) - M. SCHWITZER- Procédé continu dans l'industrie des (b)
corps gras - éd. sep. p.261-262 1951
- 67) - J. PORE - Oléagineux 6 n° 2 p.90-93 1951 (a)
- 68) - H. MENSIER - Oléagineux 7 n° 1 p.9-13 1952 (a)
2 p.69-74
- 69) - J. HUNN - U.S.P. n° 2.654.767 1953 (b)
- 70) - W. SCHLUTER - Br. Fr. n° 1.031.835 12.1.1951-25.3.1953 (b)
26.6.1953
- 71) - D. CHOWDHURY - Indian soap jour. 18 p.233-239 1953 (a-b)
- 72) - D. CHOWDHURY - B. MUKHERJI - Indian soap jour. (b)
18 n° 8 p.233-241 1953
- 73) - D. CHOWDHURY-B. MUKHERJI - Indian soap jour. (b)
19 p. 47-56 1953
- 74) - D. CHOWDHURY-B. MUKHERJI - j. indian chem. soc. (b)
31 p.116-124 1954
- 75) - D. CHOWDHURY-B. MUKHERJI - j. indian chem. soc. (b)
31 p.125-129 129-131 1954
- 76) - D. CHOWDHURY-B. MUKHERJI - j. indian chem. soc. (b)
31 p. 794-802 1954
- 77) - D. CHOWDHURY-B. MUKHERJI - science and culture (b)
20 p.48-49 1954

- 78) - D. CHOWDHURY- B. MUKHERJI - Science and culture (b)
20 p.200-201 1954
- 79) - D. MARTIN - S. CARDONA - An. Real. Soc. Esp.Quim. (a)
50 p.785-792 1954
- 80) - F. ABRACONIER - J. JHERMESSE (Sté Belge azote) (b)
U.S.P.n°2.727.049 8.7.1954
- 81) - P. BLAIZOT - I.R.H.O. U.S.P. n° 2.741.644 (b)
- 82) - F. AYLWARD - P. WOOD - chem. and Ind. (b)
46 p. 1479 Novembre 1955
- 83) - Sté BELGE DE L'AZOTE Br. Espagne n° 222.826 1955 (b)
- 84) - M. SERVAN - S. ARGOUD - Oléagineux 10 n° 1 p.15-20 1955 (b)
- 85) - J. JORAND - Oléagineux - 10 n° 3 p. 193-196 1955 (b)
- 86) - G. MARTIN - E. BLASCO - L. MIRANDA - M. SANTOS (b)
Grasas y Aceites 6 n° 4 p. 180-185 1955
- 87) - E. ECKEY - J. Am. Oil chem. soc. 33 n° 11 p.575-579 (a-b)
1956
- 88) - M. DEMARCQ - Rev. Fr. des Corps Gras (b)
3 n° 5 p. 336-351 1956
- 89) - M. DEMARCQ - Rev. Fr. des Corps Gras (a-b)
3 n° 11 p. 746-763 1956
- 90) - L. HARTMAN - J. A.O.C.S. 33 n° 3 p. 129 1956 (b)
- 91) - F. MORT - Jour. O. Col. Chem. Ass. 39 n° 4 p.253-261 1956
- 92) - W. YORK - A. FINCHLER - L. OSIPOW - F. SNELL A.O.C.S. (b)
33 n° 9 p.424-426 1956
- 93) - V. SEMENOV - Masloboino Girovaya Prom. 44 n° 6 p.44 1957 (b)
- 94) - M. MARTRAIRE - Alcools et dérivés n° 69 p.21-22 1957 (a-b)
- 95) - R. RIGAMANTI - A. VACIRCA - Ann. Chim. Rome 47 p.549-556 (b)
1957
- 96) - T. MEHTA - S. SHAH - A.O.C.S. 34 n° 12 p.587-591 (b)
1957
- 97) - J. MLEZIVA - V. HANZLIK - Fette und Seifen Anst. 60 n° 3
p.197-201 1957
- 98) - L. GATTERMANN - Manuel de chimie organique p.194-195 Ed. Payot
- 99) - D.R.F. n° 137.935

- 100) - NORTHEY Ind. Eng. Chem. 35 p.829 1943
- 101) - D.R.P. n° 98.030
- 102) - R. PERRON - Bul. Iterg. 8 n° 3 p.119-126 1954
- 103) - R. PERRON - Jour. C.N.R.S. n° 13 p.185-220 1950
- 104) - P. ALTHOUSE - G. HUNTER - H. TRIEBOLD - J. A.O.C.S.
24 p.257 1947
- 105) - M. LOURY - M. MELLIER - Oléagineux 2 n° 5 p.254-259 1947
- 106) - M. LOURY - M. MELLIER - Bul. Soc. Chim. de Fr. 12 p.3-4 1947
- 107) - H. LONGENECKER - J. Soc. Chem. Indus. 56 p. 1995 1937
- 108) - C. PAQUOT - Bul. Iterg. 6 n° 4 p.174-178 1952
- 109) - D. SWERN - H. KNIGHT - T. FINLEY - Oil and Soap 21 p.133
1944
- 110) - D. WHEELER - RIEMENSCHNEIDER - SANDO - J. Biol. Chem.
132 p.687 1940
- 111) - H. GAULT - A. CHABLAY - C.R. 213 p.177 1941
- 112) - T. HILDITCH - J. RIGG - J. Chem. Soc. p.1774-1778 1935
- 113) - K. MATTIL - R. SIMS - J. A.O.C.S. p. 59-61 1952
- 114) - M. DEMARCQ (Cusinberghe) Br. Fr. n° 1.102.073 1953
- 115) - L. OSIPOW - Chem. Week n° 8 p. 90-92 1955
- 116) - L. OSIPOW - F. DEENELL - Ind. Eng. Chem. 48 n° 9 p.1459-1464
1956
- 117) - T. PRUDIE - J. Chem. Soc. London 47 p.855-878 1886 (b)
- 118) - T. PRUDIE - J. Chem. Soc. London 51 p.627-634 1887 (b)
- 119) - A. CHABLAY - C.R. 226 n° 25 p.2080-2082 1948
- 120) - N. MENSCHUTKIN - Ann. Chimie Phys. 23 p.14-85 1881
- 121) - K. MARKLEY - Fatty Acids p.301 Interscience Publishers
New-York 1947
- 122) - W. SCHWITZER - Les procédés continus dans l'industrie des
corps gras p.256-262 Ed. Sep 1951
- 123) - C. PAQUOT - Oléagineux 6 n°8-9 p.459-472 1951
- 124) - K. MARKLEY - Fatty Acids p.114 Interscience Publishers
New-York 1947

- I25) - T.HILDITSCH - The Chemical Constitution of Natural Fats - p. 25 - I46 - I47 - 201
Chapman & Hall Ltd. - 1949
- I26) - G. JAMIESON - Vegetables Fats and Oils -
Reinhold Publ. Corp. New-York.
- I27) - E. ECKEY - Vegetables Fats and Oils. Reinhold Publ. Corp.
- I30) - J. JANSSENS - Seifen - Ziederg.ztg - 33 - p. 286 1906
- I31) - M. BERTHELOT et P. de SAINT-GILLES - Ann. Chim. Phys.
65 - p. 385 - 442
66 - p. 105 - 100 1862
- I32) - P. SAVARY - J. FLANZY et P. DESNUELLE - Revue Frse des
Corps Gras -
5 -N° 10 p.493-498
1958
- I33) - POLANYI & SZABO - Trans. Faraday Soc. - 30 - p.508 - 512
1934
- I34) - R. KAPARTHI - K. CHARI - J.A.O.C.S. 33 p.77-80 1959
- I35) - A. TIAN - Bul. Soc. Chim. de Fr. 18 p.531-534 1951
- I36) - N. IVANCE - Bul. des Mat. Grasses - Inst. Col. Marseille
29- n° 34 p.45-46 1945

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

“Les α sulfonates d'acides gras saturés et leurs applications”

Vu et approuvé :

Paris, le 26 Mai 1959

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÉS

**Vu
et Permis d'imprimer :**

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH

